

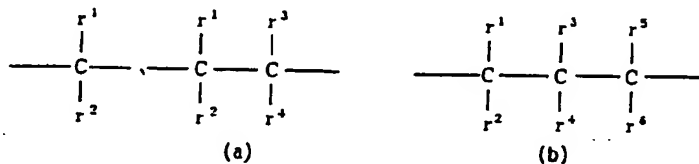
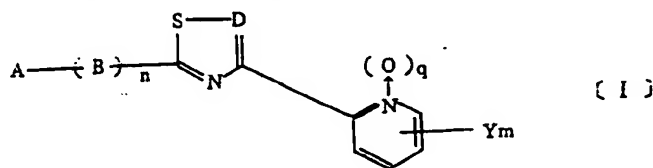


## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C07D 417/04, A01N 43/78 A01N 43/82, 55/00, C07F 7/08	A1	(11) 国際公開番号 WO 92/16527  (43) 国際公開日 1992年10月1日 (01. 10. 1992)
(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00336 (22) 国際出願日 1992年3月19日 (19. 03. 92)  (30) 優先権データ 特願平3/83590 1991年3月22日 (22. 03. 91) JP 特願平3/255891 1991年9月9日 (09. 09. 91) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 笠原 勇 (KASAHARA, Isamu) [JP/JP] 飯浜照幸 (IIHAMA, Teruyuki) [JP/JP] 橋本 章 (HASHIMOTO, Shou) [JP/JP] 佐野慎亮 (SANO, Shinsuke) [JP/JP] 細川浩靖 (HOSOKAWA, Hiroyasu) [JP/JP] 〒250-02 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 横山吉美, 外 (YOKOYAMA, Yoshimi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AT (欧州特許), AT, AU, BB, BE (欧州特許), BF (OAPI特許), BG, BJ (OAPI特許), BR, CA, CF (OAPI特許), CG (OAPI特許), CH (欧州特許), CH, CI (OAPI特許), CM (OAPI特許), CS, DE (欧州特許), DE, DK (欧州特許), DK, ES (欧州特許), ES, FI, FR (欧州特許), GA (OAPI特許), GB (欧州特許), GB, GN (OAPI特許), GR (欧州特許), HU, IT (欧州特許), JP, KR, LK, LU (欧州特許), LU, MC (欧州特許), MG, ML (OAPI特許), MN, MR (OAPI特許), MW, NL (欧州特許), NL, NO, PL, RO, SD, SE (欧州特許), SE, SN (OAPI特許), RU, TD (OAPI特許), TG (OAPI特許), US.  添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : 2-SUBSTITUTED PYRIDINE DERIVATIVE, PRODUCTION THEREOF, AND AGROHORTICULTURAL BACTERICIDE

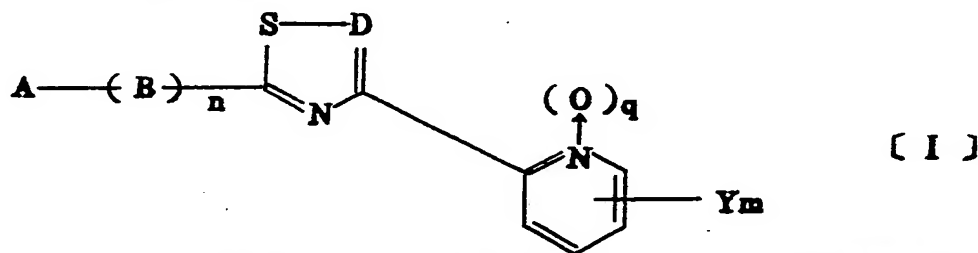
(54) 発明の名称 2-ピリジン誘導体、その製造方法及び農薬用殺菌剤



## (57) Abstract

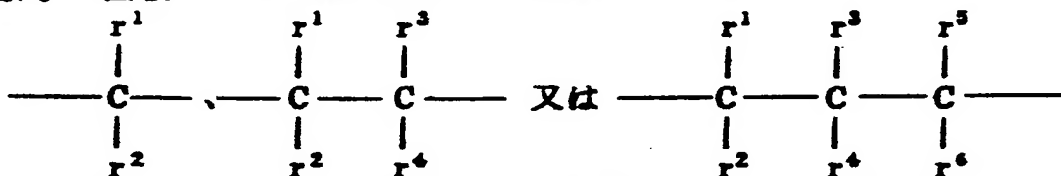
A compound having a high agrohorticultural bactericidal activity, represented by general formula (I), and a salt thereof, wherein A represents aryl or heteroaryl both optionally substituted; B represents oxygen, sulfur, -NR<sup>1</sup>- (wherein R<sup>1</sup> represents hydrogen, lower alkyl or acyl), (a) or (b), (wherein R<sup>1</sup> to R<sup>6</sup> represent each hydrogen, halogen, etc.); n is 0 or 1; D represents -CR- (wherein R represents hydrogen, halogen, etc.) or nitrogen; Y represents lower alkyl, halogen, etc.; m is 0, 1 or 2; and q is 0 or 1.

(57) 要約 本発明は高い農薬殺菌活性のある化合物に関し、それは一般式〔I〕で表される。



〔式中、Aは置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を、

Bは、酸素原子、硫黄原子、式 $-\text{N}(\text{R}^1)-$ （式中、 $\text{R}^1$ は水素原子、低級アルキル基又はアシル基を示す。）を、



（式中、 $\text{r}^1 \sim \text{r}^6$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子等を示す。）

nは0又は1を、

Dは式 $-\text{C}(\text{R})=$

（式中、Rは水素原子、ハロゲン原子等を示す。）又は窒素原子を、

Yは、低級アルキル基、ハロゲン原子等を、

mは、0、1又は2を、

qは、0又は1を示す。〕

で表される化合物又はその塩。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア  
AU オーストラリア  
BB バルバドス  
BE ベルギー  
BF ブルキナ・ファソ  
BG ブルガリア  
BJ ベナン  
BR ブラジル  
CA カナダ  
CF 中央アフリカ共和国  
CG コンゴ  
CH スイス  
CI コート・ジボアール  
CM カメルーン  
CS チェコスロバキア  
DE ドイツ  
DK デンマーク

ES スペイン  
FI フィンランド  
FR フランス  
GA ガボン  
GN ギニア  
GB イギリス  
GR ギリシャ  
HU ハンガリー  
IE アイルランド  
IT イタリア  
JP 日本  
KP 朝鮮民主主義人民共和国  
KR 大韓民国  
LI リヒテンシュタイン  
LK スリランカ  
LU ルクセンブルグ  
MC モナコ

MG マダガスカル  
ML マリ  
MN モンゴル  
MR モーリタニア  
MW マラウイ  
NL オランダ  
NO ノルウェー  
PL ポーランド  
RO ルーマニア  
RU ロシア連邦  
SD スーダン  
SE スウェーデン  
SN セネガル  
SU ソヴィエト連邦  
TD チャド  
TG トーゴ  
US 米国

## 明 細 書

2-ピリジン誘導体、その製造方法及び農園芸用殺菌剤  
技術分野

本発明は、新規なピリジン誘導体、その製造方法及び農園芸用殺菌剤に関する。

## 背景技術：

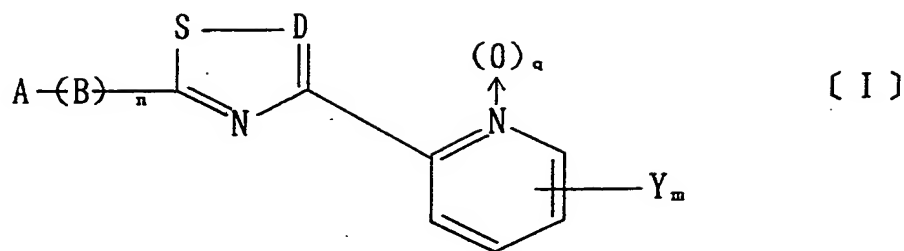
農園芸作物の栽培に当り、作物の病虫害に対して多数の防除薬剤が使用されているが、その防除効力が不十分であったり、薬剤耐性の病原菌や害虫の出現によりその使用が制限されたり、また植物体に薬害や汚染を生じたり、あるいは人畜魚類に対する毒性が強かったりすることから、必ずしも満足すべき防除薬とは言い難いものが少なくない。従って、かかる欠点の少ない安全に使用できる薬剤の出現が強く要請されている。

本発明化合物と類似した化合物を開示したものとして特開昭54-14970、特開昭61-37784等がある。

## 発明の開示：

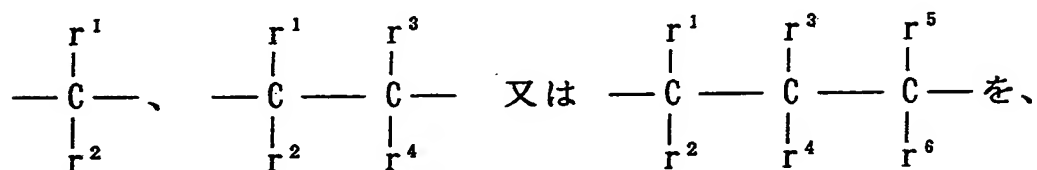
本発明の目的は、工業的に有利に合成でき効果が確実で安全に使用できる農園芸用殺菌剤となりうる新規化合物を提供することにある。

本発明は、一般式〔I〕



〔式中、Aは置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を、

Bは、酸素原子、硫黄原子、式 $-N(R^1)-$ （式中、 $R^1$ は水素原子、低級アルキル基又はアシル基を示す。）、



（式中、 $r^1, r^2, r^3, r^4, r^5, r^6$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、ヒドロキシ基、シアノ基、フェニル基、低級アルキルカルボニルオキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキル置換されたカルバモイルオキシ基、低級アルコキシ置換されてもよいアルコキシ基、ヒドロキシアルキル基を、また $r^1$ と $r^2$ 、 $r^3$ と $r^4$ 又は $r^5$ と $r^6$ は一緒になってオキソ基、チオオキソ基、置換されてもよいイミノ基、置換されてもよいアルキリデン基、オキシラニル基、シクロアルキル基を、さらに $r^1$ と $r^3$ 又は $r^3$ と $r^5$ が一緒になって二重結合を示す。）

$n$ は、0又は1を、

Dは式 $-C(R)=$

(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、低級アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ヒドロキシイミノメチル基、カルボキシル基、トリ低級アルキルシリル基、ヒドロキシ基、又はモノもしくはジ低級アルキル基で、アシル基でもしくは低級アルコキシカルボニル基で置換されていてもよいアミノ基を示す。) 又は窒素原子を、

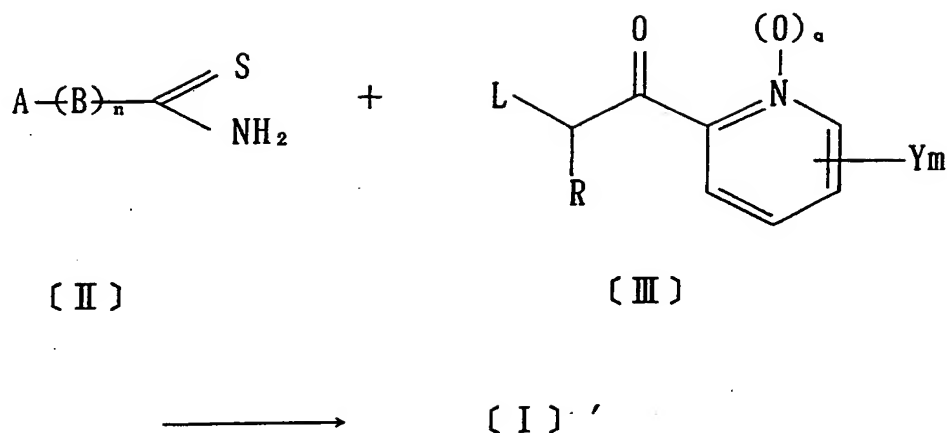
Yは、低級アルキル基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、アシロキシ基、ベンジルオキシ基、低級アルキルスルホニルオキシ基、置換されてもよいフェニルスルホニルオキシ基、シアノ基、低級アルキルチオ基、モノもしくはジ低級アルキルアミノ基、カルバモイルオキシアルキル基、式  $-CH=CH-CH=CH-$ 、又は低級アルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基を、

mは、0, 1又は2を、

qは、0又は1を示す。) で表わされる化合物又はその塩、その製造方法及び農園芸用殺菌剤である。

本発明の化合物の製造方法は次の通りである。

(a) 一般式〔I〕でDが式  $-C(R)=$  のとき



式中、Lは脱離基を示し、A、B、n、R、Y、m、qは、前記と同じ意味を示す。

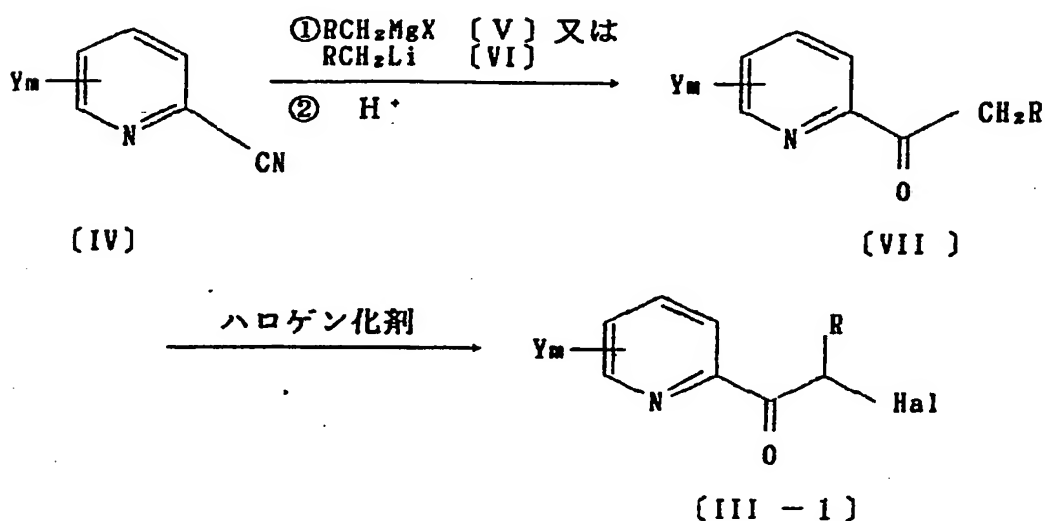
Lの脱離基として、例えば、臭素、塩素等ハロゲン、メタンスルホニル基、トシル基等が挙げられる。

チオアミド体一般式〔II〕およびビリジン誘導体一般式〔III〕またはその塩を溶媒に溶解もしくは、懸濁させ、反応温度0-150℃で0.5-24時間攪拌することによって得られる。反応は無溶媒でも進行するが、好ましくは溶媒中で行ったほうがよい。使用しうる溶媒としてエタノール、メタノール、n-プロパノールなどのアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチルエーテルなどのエーテル類、メチルセルソルブ、エチルセルソルブなどのセルソルブ類、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類、水、DMF、DMSOなどが挙げられる。

反応終了後の反応液より析出物をろ過することにより一般式〔I〕'に対応するチアゾリルビリジン体のHL塩あるいは

はビリジン誘導体一般式〔III〕で使用した際の対塩の塩が得られる。また、これを中和し、抽出等の通常の後処理を行い、必要に応じクロマトグラフィー、再結晶等の操作を行うことにより目的の一般式〔I〕'で示されるチアゾリルピリジン体を得ることができる。

一般式〔III〕で示されるビリジン誘導体で例えばLがハロゲンのときは次に示すルートで合成することができる。



ここで Halはハロゲン原子を示し、Y, m, Rは前記と同じ意味を示す。

すなわち、J. Org. Chem., 48, 1375(1983)等に記載されている方法で得られる一般式〔IV〕で示されるシアノビリジン誘導体と、一般式〔V〕で示されるグルニャール試薬あるいは一般式〔VI〕で示されるアルキルリチウム類とを反応させ、さらに、得られたイミニウム塩を酸加水分解することにより、

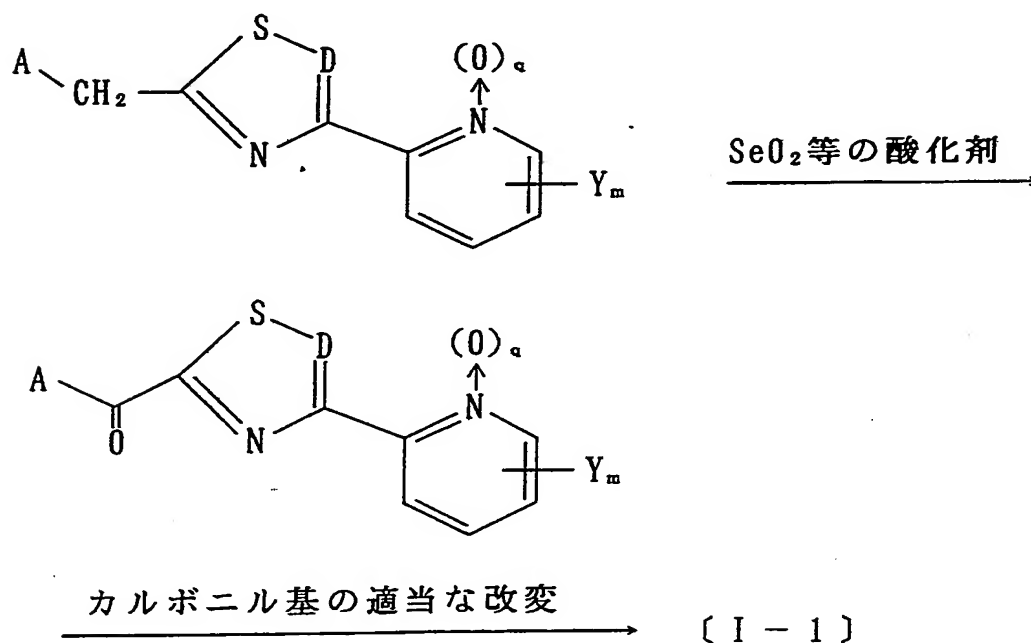
一般式〔VII〕で示されるビリジルケトン誘導体を得られる。

さらに、このケトン誘導体を臭化ピリジニウムあるいは臭素等のような臭素化剤や塩化スルフリルあるいは塩素等の塩素化剤でハロゲン化することにより一般式〔III-1〕で示されるハロケトン誘導体を得られる。

一般式〔II〕で示されるチオアミド体は J. Chem. Soc., 1952, 742, Ann., 1968, 716, 209等に記載されている方法で得ることができる。

本発明化合物は置換基の種類によっては次記の(b)、(c)、(d)、(e)、(f)に従っても製造することができる。

(b)



式中、A、D、Y、m、qは前記と同じ意味を示す。

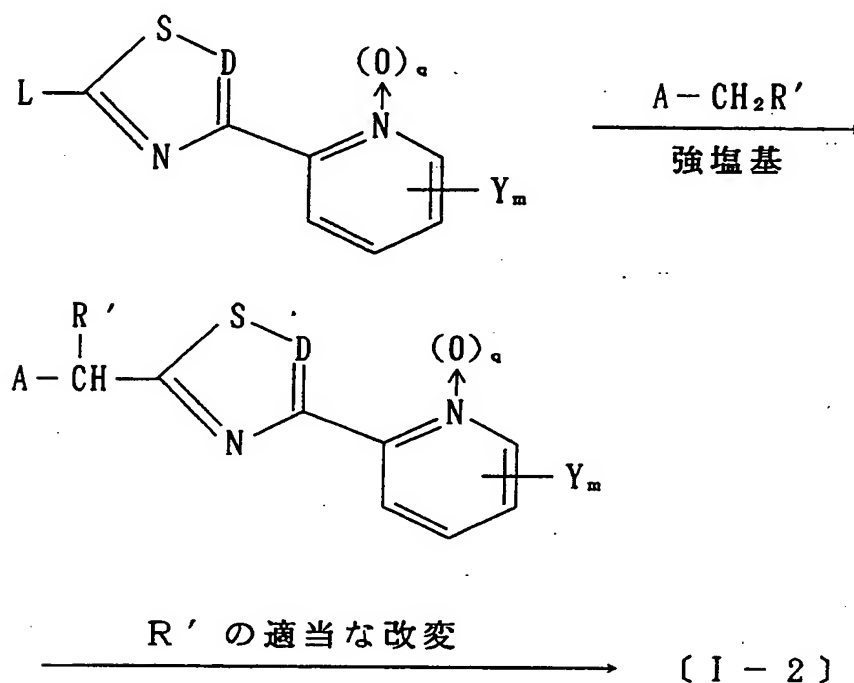
本反応は、ジオキサン等のエーテル類、エタノール等のアルコール類、水及びそれらの混合物の溶媒中、二酸化セレン



で10分～24時間、加熱還流することにより得られる。また ACS Monograph 186 "Oxidations in Organic Chemistry," 1990, 103-104 に記載されている無水クロム酸、二酸化マンガ、過マンガン酸カリウム等の酸化剤を用いても得ることができる。

また、本反応で得られるカルボニル基の適当な改変により、オキシム、アルコール誘導体、ケタール等、種々の官能基に変換できる。

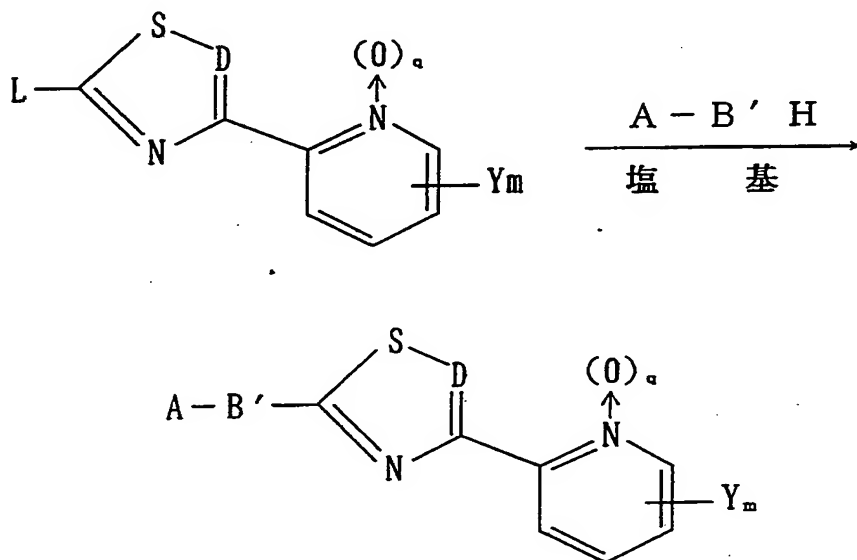
(c)



式中、R' は、ニトリル、カルボン酸エステル等の電子吸引基を示し、L、D、Y、m、q、Aは前記と同じ意味を示す。

本反応は、溶媒中、塩基存在下、 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ にて1～24時間で進行する。溶媒としては、DMF、DMSO、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類等または、それらの混合物等が挙げられる。塩基としては、水素化ナトリウム等の水素化アルカリ金属類、*n*-ブチルリチウム等のアルキルリチウム類、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコキシド類、水酸化ナトリウム等の無機塩基、DBU等の有機塩基等が挙げられる。

(d)



式中、B' は酸素原子、硫黄原子、式-NR<sup>1</sup>- (R<sup>1</sup> は前記と同じ意味を示す。)を示し、L、D、Y、m、q、A は前記と同じ意味を示す。

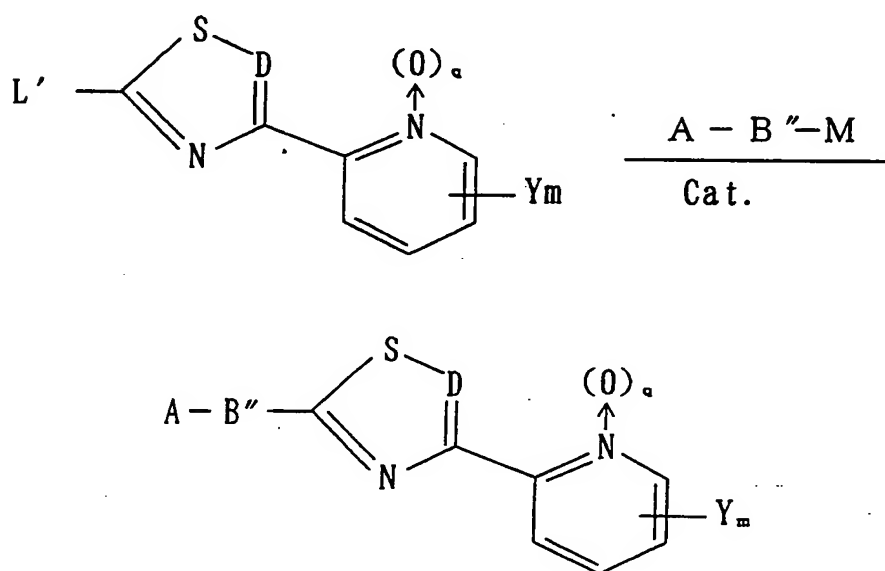
本反応は、無溶媒、好ましくは溶媒中、塩基存在下、 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で、1～24時間反応することにより得ることがで

きる。

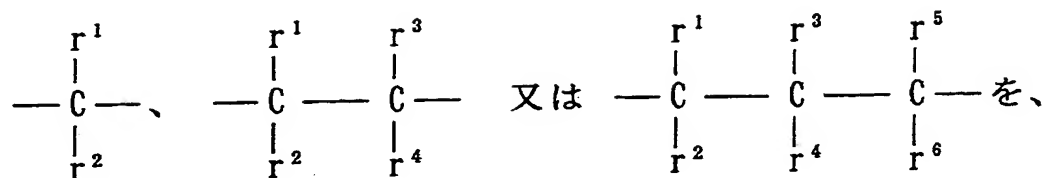
溶媒としては、DMF、DMSO、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭素水素類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル、ピリジン、水等または、それらの混合物等が挙げられる。

塩基としては、水素化ナトリウム等の水素化アルカリ金属類、*n*-ブチルリチウム等のアルキルリチウム類、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコキシド類、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基等が挙げられる。基質がアニリン類のときは、溶媒、塩基を兼ねることができる。

(e)



式中、L' は塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子又はアルキルチオ基を、B'' は前記に示した



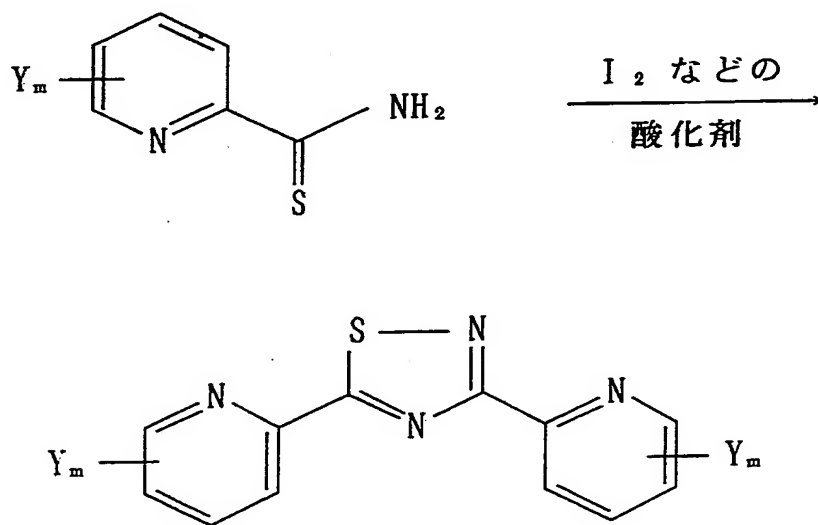
Mは  $\text{MgCl}$ 、 $\text{MgBr}$ 又は $\text{MgI}$  のグリニア残基を示す。

D, Y, m, q, Aは前記と同じ意味を示す。

本反応は溶媒中、触媒存在下、 $-20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ で、1～24時間で行なわれる。溶媒としてはテトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテルのエーテル類が多く用いられる。

触媒としてはニッケルクロリドジフェニルホスフィノエタンに代表される遷移金属触媒が挙げられる。

(f) 一般式〔I〕でDが窒素原子のとき、



式中、Y、mは前記と同じ意味を示す。

本反応は、溶媒中、酸化剤存在下、加熱処理することによ

り得ることができる。溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類等またはそれらの混合物等が挙げられる。酸化剤としては、ヨウ素、臭素、過酸化水素水等が挙げられる。

その他、一般式〔I〕でDが窒素原子の1,2,4-チアゾール体は、ELSEVIER社、Rodd's Chemistry of Carbon Compounds volume IV D p127-130 (1986)に記載されている方法により合成することができる。

いずれの場合も反応終了後は通常の後処理を行うことにより目的物を得ることができる。

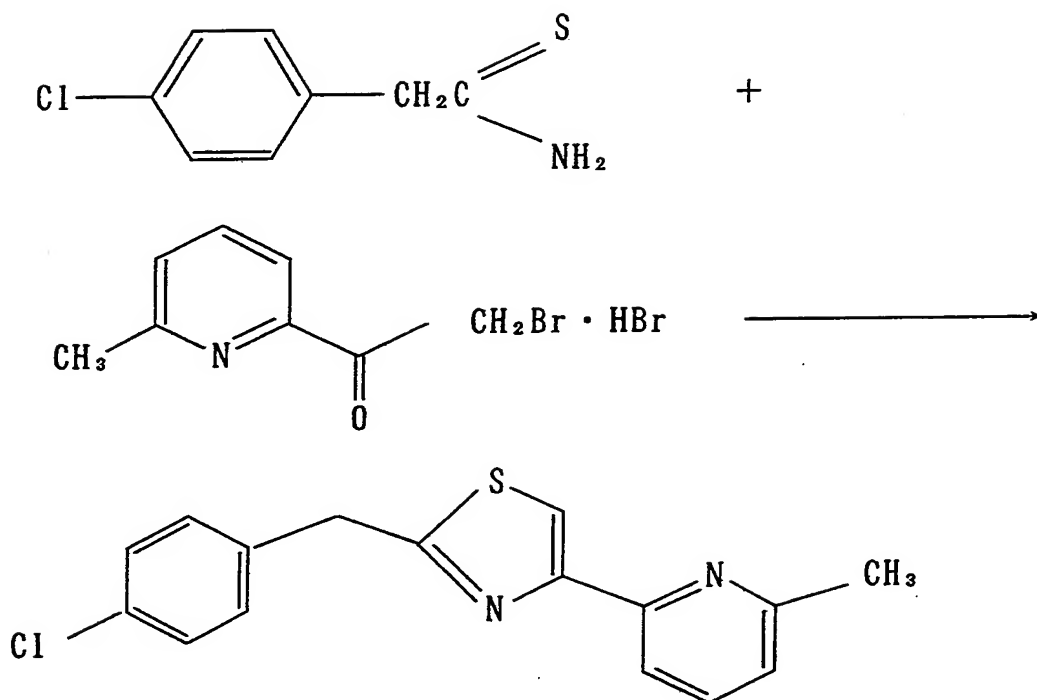
本発明化合物の構造は、IR, NMR, MASS等から決定した。

発明を実施するための最良の形態：

次に実施例、参考例を挙げ、本発明化合物を更に説明する。

#### 実施例 1

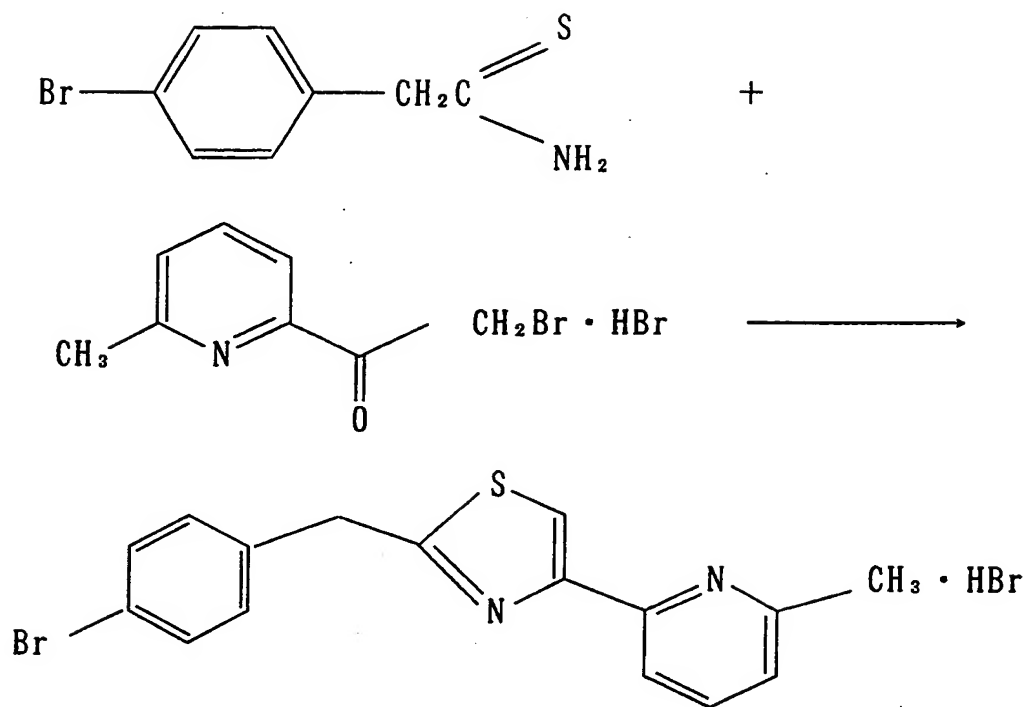
2-(4-クロロベンジル)-4-(6-メチル-2-ピリジル)チアゾール(化合物番号 I-4)



4-クロロフェニル（チオアセトアミド）、6.3 gを無水エタノール50 mlに溶解し、これに2-（2-ブロモアセチル）-6-メチルピリジン臭化水素酸塩10.0 gを加え、1時間加熱還流した。反応液を減圧濃縮し、得られた結晶状残渣に冷却下、5%炭酸水素ナトリウム溶液およびクロロホルム溶液を加え分液した。クロロホルム層を飽和食塩水にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧濃縮し、得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液；ヘキサン：酢酸エチル＝7：3（v/v））精製して、目的物8.0 g（mp 77-78.5℃）を得た。

#### 実施例 2

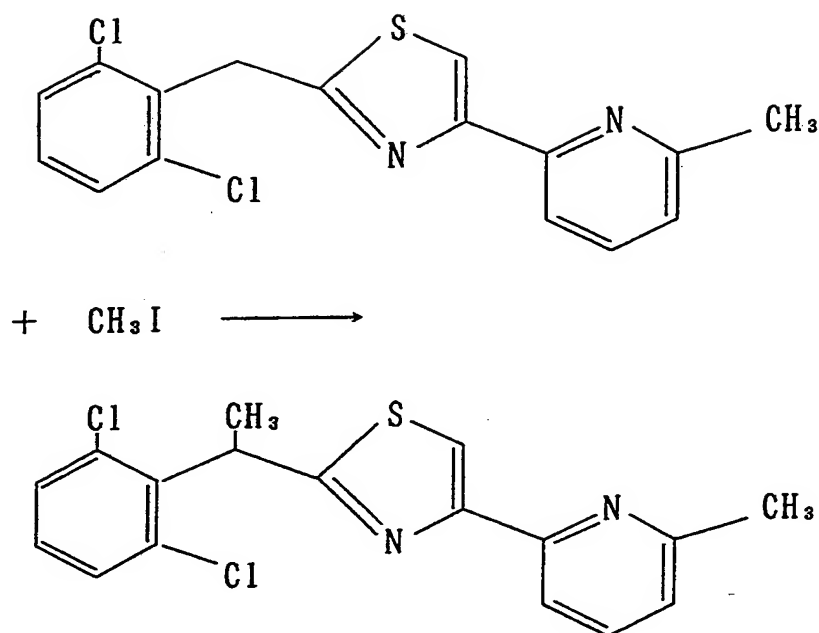
2-（4-ブロモベンジル）-4-（6-メチル-2-ピリジル）チアゾール臭化水素酸塩（化合物番号 I-133）



4-ブロモフェニル (チオアセトアミド) 6.7 g を無水エタノール 100 ml に溶解し、これに 2-(2-ブロモアセチル)-6-メチルピリジン臭化水素酸塩 8.6 g を加え 1 時間加熱還流した。室温まで冷却し、析出物をろ過冷エタノール洗浄して、目的物 8.6 g (mp 227-228 °C) を得た。

### 実施例 3

2-[1-(2,6-ジクロロフェニル)エチル]-4-(6-メチル-2-ピリジル)チアゾール (化合物番号 II-5)



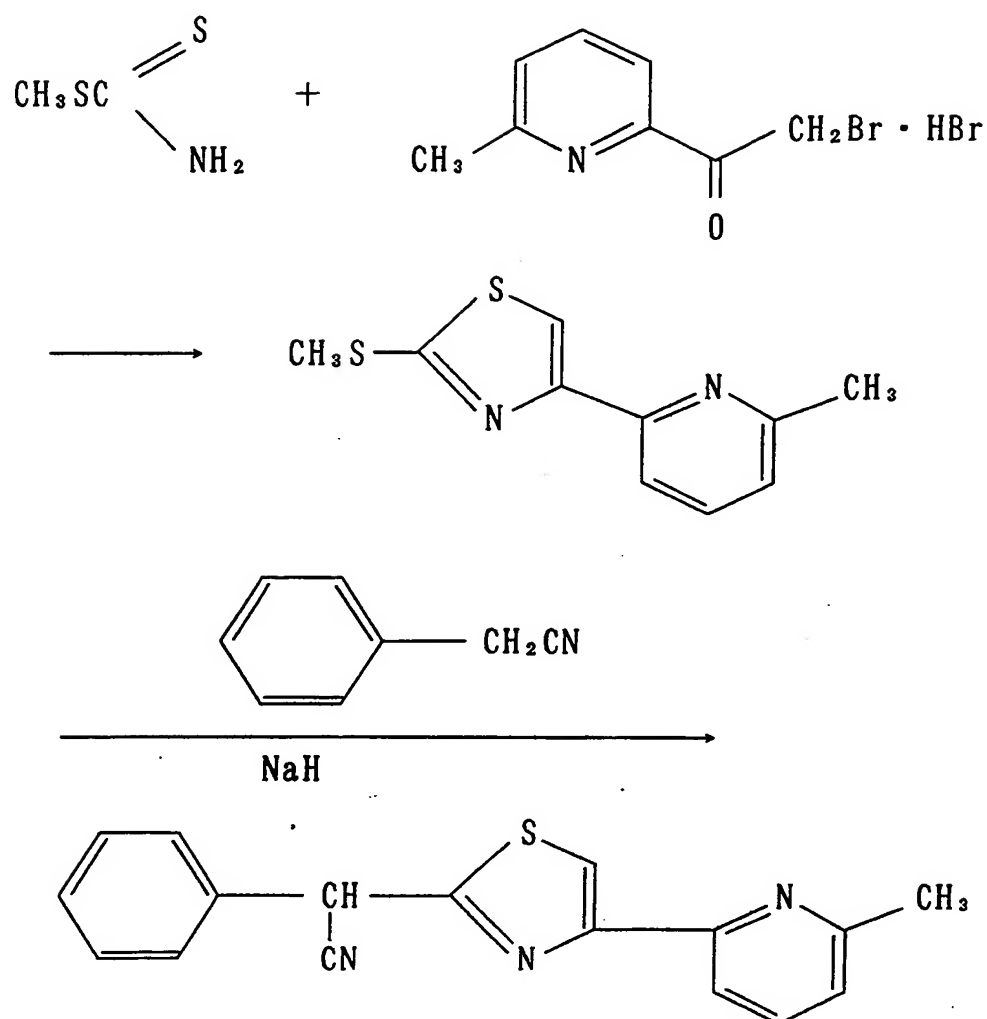
2 - (2, 6 - ジルクロベンジル) - 4 - (6 - メチルー  
2 - ピリジル) チアゾール 1.0 g を N, N - ジメチルホルム  
アミド (DMF) 10 ml に溶解し、氷冷下水素化ナトリウム  
(60%油性) 0.13 g を加え、室温にもどし、1 時間攪拌  
した。再び氷冷下、これにヨウ化メチル 0.47 g を滴下した。  
室温にて 17 時間攪拌した後、反応液を氷水にあけ、酢酸エ  
チルにて抽出した。酢酸エチル層を水洗し、無水硫酸マグネ  
シウム乾燥した。これを減圧濃縮し、得られた粗生成物をシ  
リカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液; ヘキサン: 酢  
酸エチル = 8 : 1 (v/v)) 精製して、目的物 0.4 g (mp  
103 - 104 °C) を得た。

#### 実施例 4

2 - [ 4 - (6 - メチルー 2 - ピリジル) - 2 - チアゾリ



ル〕 - 2 - フェニルアセトニトリル (化合物番号 II - 10)



① 4 - (6 - メチル - 2 - ピリジル) - 2 - メチルチオ  
チアゾールの合成

メチルジチオカーバメート 4.3 g をジオキサン 50 ml に溶解し 2 - (2 - ブロモアセチル) - 6 - メチルピリジン臭化水素酸塩 11.8 g を加え 2 時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却し、1 N 水酸化ナトリウム溶液で中和後、酢酸エチ

ルにて抽出した。有機層を水洗、無水硫酸マグネシウム乾燥した。これを減圧濃縮し、得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液；ヘキサン：酢酸エチル＝4：1（v/v））精製して、表題化合物メチルチオ体 5.4 g（mp 48－49℃）を得た。

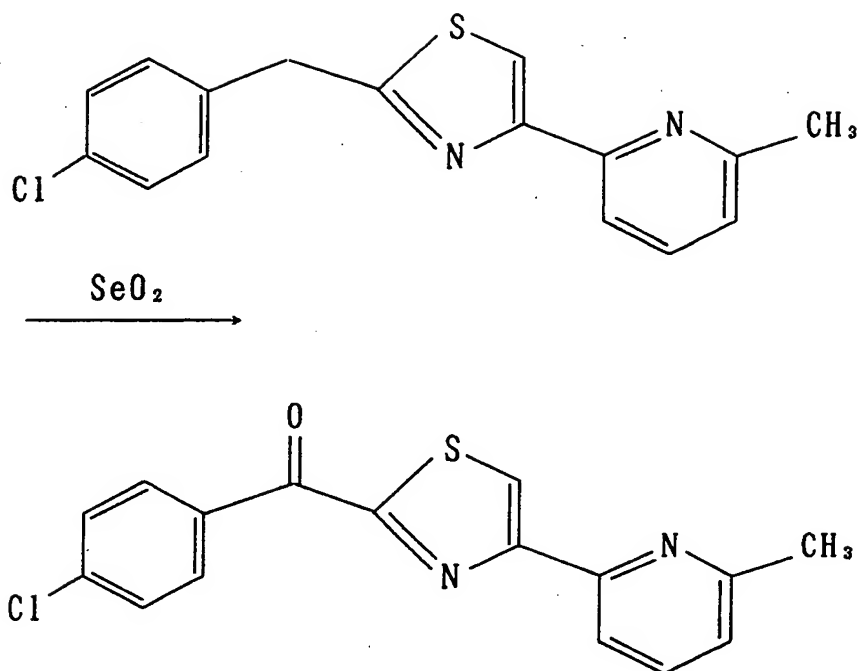
② 2－〔4－（6－メチル－2－ピリジル）－2－チアゾリル〕－2－フェニルアセトニトリルの合成

フェニルアセトニトリル 0.6 g を DMF 10 ml に溶解し、氷冷下水素化ナトリウム（60%油性）0.2 g を加え1時間攪拌した。さらに氷冷下、4－（6－メチル－2－ピリジル）－2－メチルチオチアゾール 0.9 g を加えた。30℃にて2時間攪拌した後、反応液を氷水に注加し、酢酸エチルにて抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを減圧濃縮し得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液；ヘキサン：酢酸エチル＝6：1（v/v））精製して、目的物 0.3 g（n<sub>D</sub> 24－1.6185）を得た。

#### 実施例 5

2－（4－クロロベンゾイル）－4－（6－メチル－2－ピリジル）チアゾール（化合物番号II－1）

17



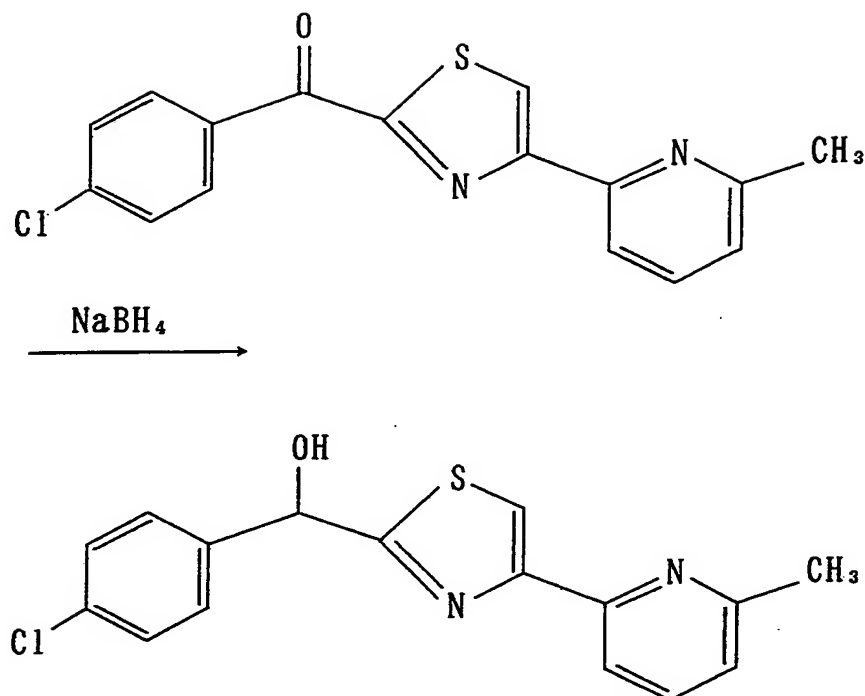
2 - (4 - クロロベンジル) - 4 - (6 - メチル - 2 - ピリジル) チアゾール 4.00 g をジオキサン 50 ml、水 3 ml に溶解し、これに二酸化セレン 4.43 g を加え 2.5 時間加熱還流した。

放冷後、不溶物をろ過し、ろ液に食塩水および酢酸エチルを加え分液した。酢酸エチル層を飽和食塩水にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧濃縮し得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出液；ヘキサン：酢酸エチル = 7 : 1 (v/v)）精製して、目的物 2.64 g (mp 120 - 120.5 °C) を得た。

#### 実施例 6

1 - (4 - クロロフェニル) - 1 - [4 - (6 - メチル - 2 - ピリジル) - 2 - チアゾリル] メタノール（化合物番号

II-2)

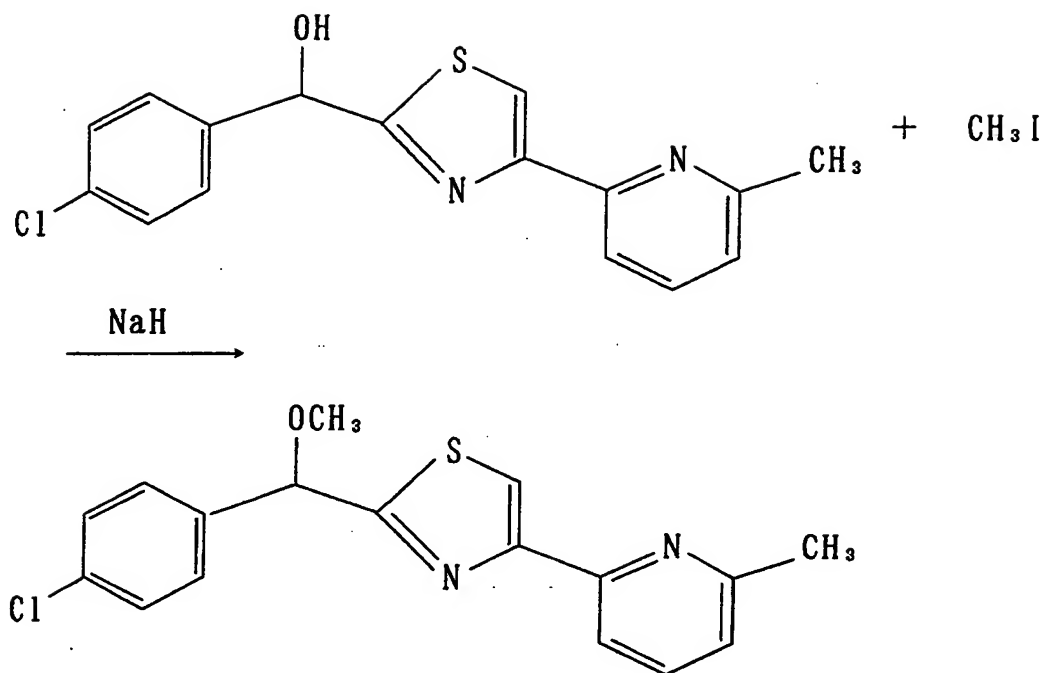


2-(4-クロロベンゾイル)-4-(6-メチル-2-ピリジル)チアゾール 1.50 g をエタノール 20 ml に溶解し、水素化ホウ素ナトリウム 0.10 g を加え室温で 2 時間攪拌した。

食塩水を加え、クロロホルムで抽出した。クロロホルム層を水洗した後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧濃縮し得られた粗生成物を n-ヘキサン洗浄して目的物 1.50 g (mp 163-164°C) を得た。

#### 実施例 7

2-[1-(4-クロロフェニル)-1-メトキシメチル]-4-(6-メチル-2-ピリジル)チアゾール (化合物番号 II-3)



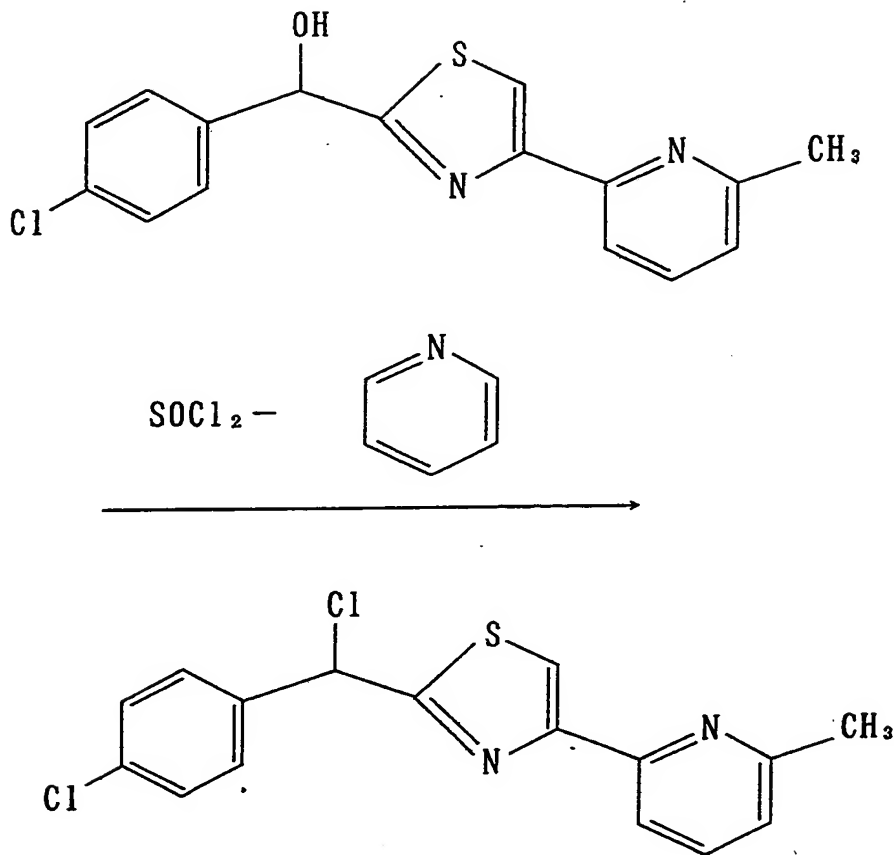
1 - (4 - クロロフェニル) - 1 - [4 - (6 - メチル - 2 - ピリジル) - 2 - チアゾリル] メタノール 0.50 g、ヨウ化メチル 0.27 g を DMF 10 ml に溶解し、氷冷下 60% 水素化ナトリウム 0.07 g を加え 0℃ で 1 時間、室温で 2 時間攪拌した。

塩化アンモニウム飽和水溶液を加え酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧濃縮し得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出液；ヘキサン：酢酸エチル = 10 : 1 (v/v)）精製して目的物 0.33 g (mp 44 - 45℃) を得た。

#### 実施例 8

2 - [1 - クロロ - 1 - (4 - クロロフェニル) メチル]

－ 4 － （ 6 － メチル － 2 － ピリジル ） チアゾール （ 化合物番号 II － 8 ）



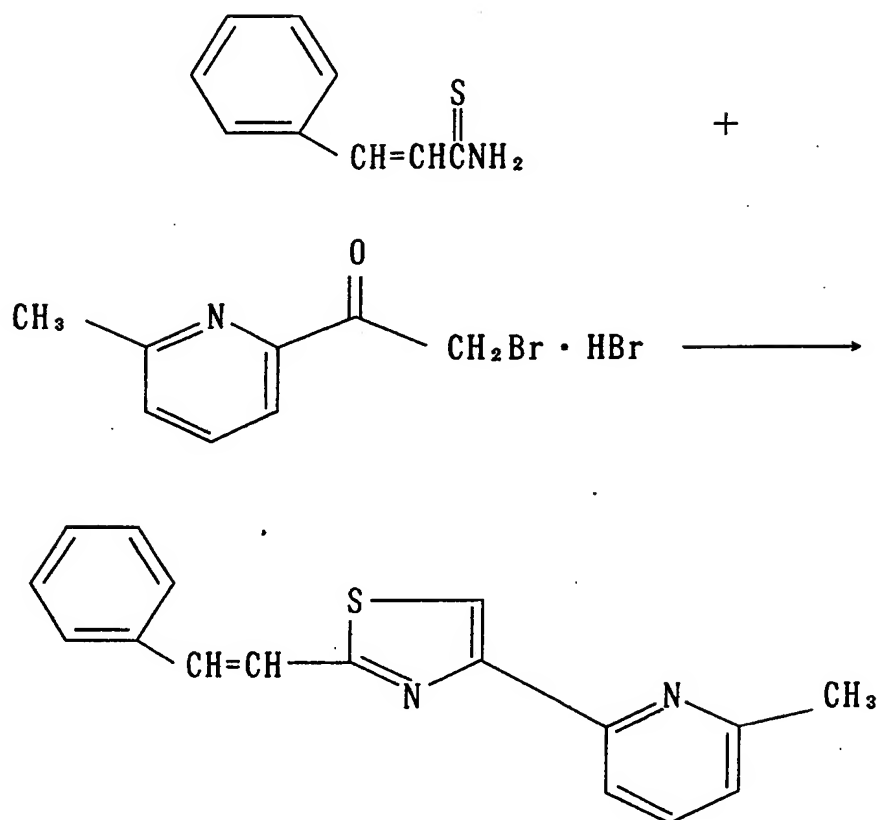
1 - （ 4 - クロロフェニル ） - 1 - [ 4 - （ 6 - メチル - 2 - ピリジル ） - 2 - チアゾリル ] メタノール 0.50 g を無水ベンゼン 15 ml に溶解し、塩化チオニル 0.21 g、ピリジン 1 滴を加え 4 時間加熱還流した。

5 % 水酸化ナトリウム水溶液を加えクロロホルムで抽出した。クロロホルム層を水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧濃縮し得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出液；ヘキサン：酢酸エチル = 15 : 1

(v/v)) 精製して目的物 0.31 g (mp 83-85°C) を得た。

#### 実施例 9

4-(6-メチル-2-ピリジル)-2-スチリルチアゾール (化合物番号 III-5)



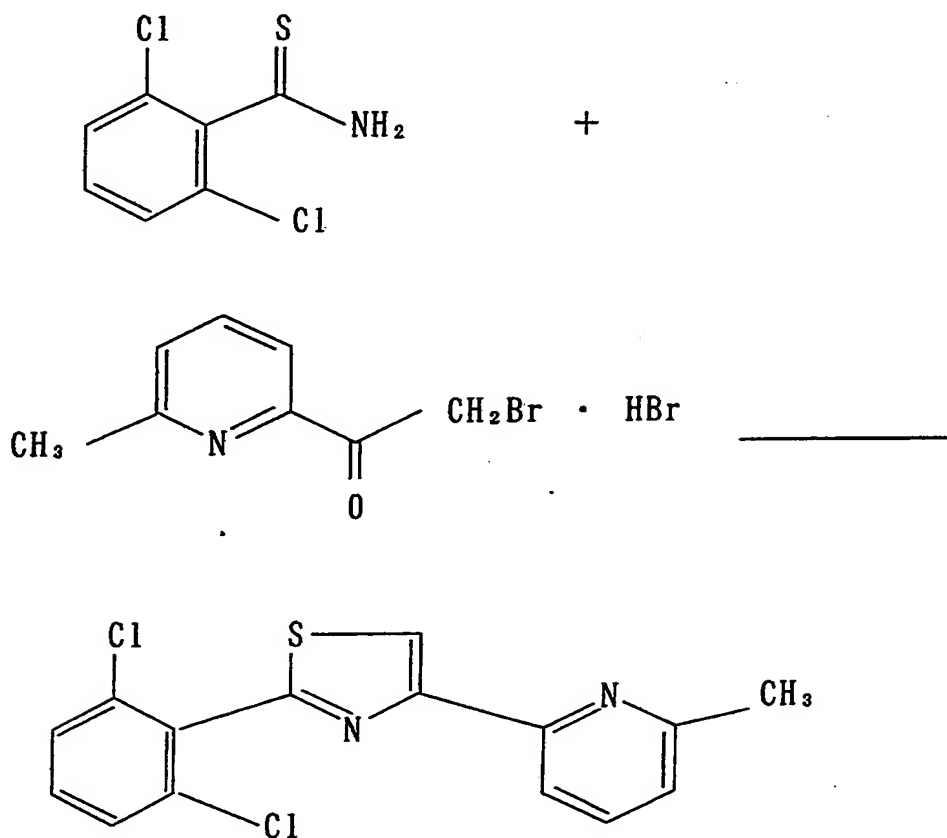
シンナムチオアミド 0.40 g を無水エタノール 15 ml に溶解し、これに 2-(2-ブロモアセチル)-6-メチルピリジン臭化水素酸塩 0.86 g を加え 3 時間加熱還流した。

放冷後、析出した結晶をろ過し、冷エタノールで洗浄した。得られた結晶をクロロホルムに懸濁させ、飽和炭酸水素ナト

リウム水溶液で塩基性にし、クロホルムで抽出した。クロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮し目的物 0.32 g (m p 119 – 120 °C) を得た。

#### 実施例 10

2 – (2, 6 – ジクロロフェニル) – 4 – (6 – メチル – 2 – ピリジル) チアゾール (化合物番号 IV – 5)



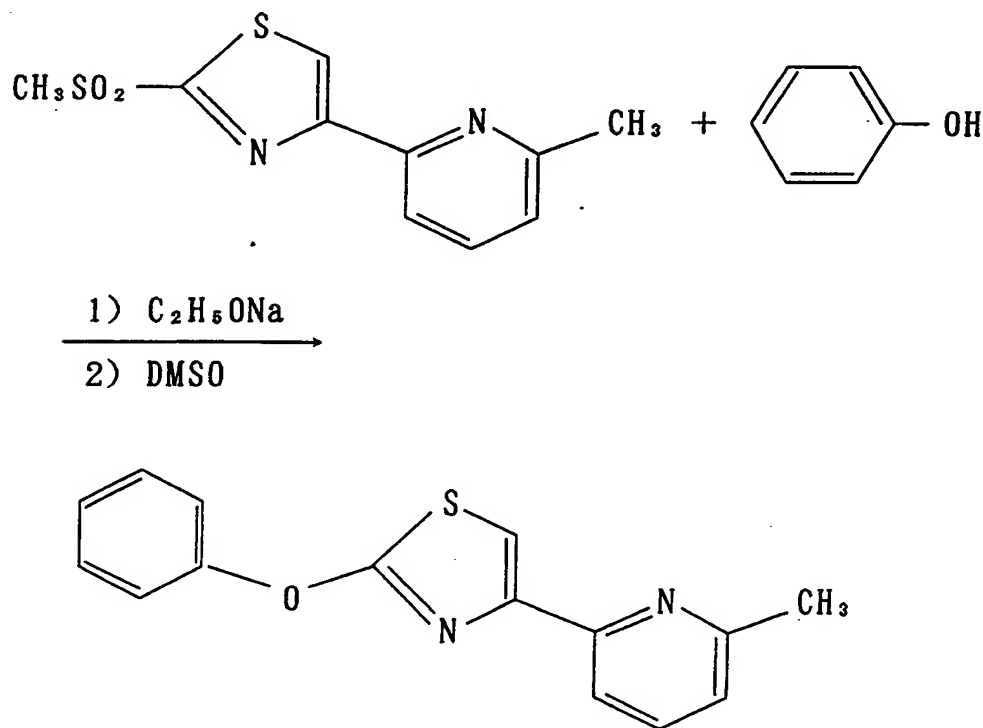
2, 6 – ジクロロチオベンズアミド 0.6 g を無水エタノール 10 ml に溶解し、これに 2 – (2 – ブロモアセチル) – 6 – メチルピリジン臭化水素酸塩 0.85 g を加え、3 時間加熱還流した。



反応液を減圧濃縮後クロロホルムに懸濁させ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で塩基性にし、分液した。クロロホルム層を飽和食塩水にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウム乾燥した。これを減圧濃縮し得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液；ヘキサン：酢酸エチル＝4：1（v/v））精製して目的物0.5 g（mp 74－75℃）を得た。

#### 実施例 1 1

4－（6－メチル－2－ピリジル）－2－フェノキシチアゾール（化合物番号V－8）

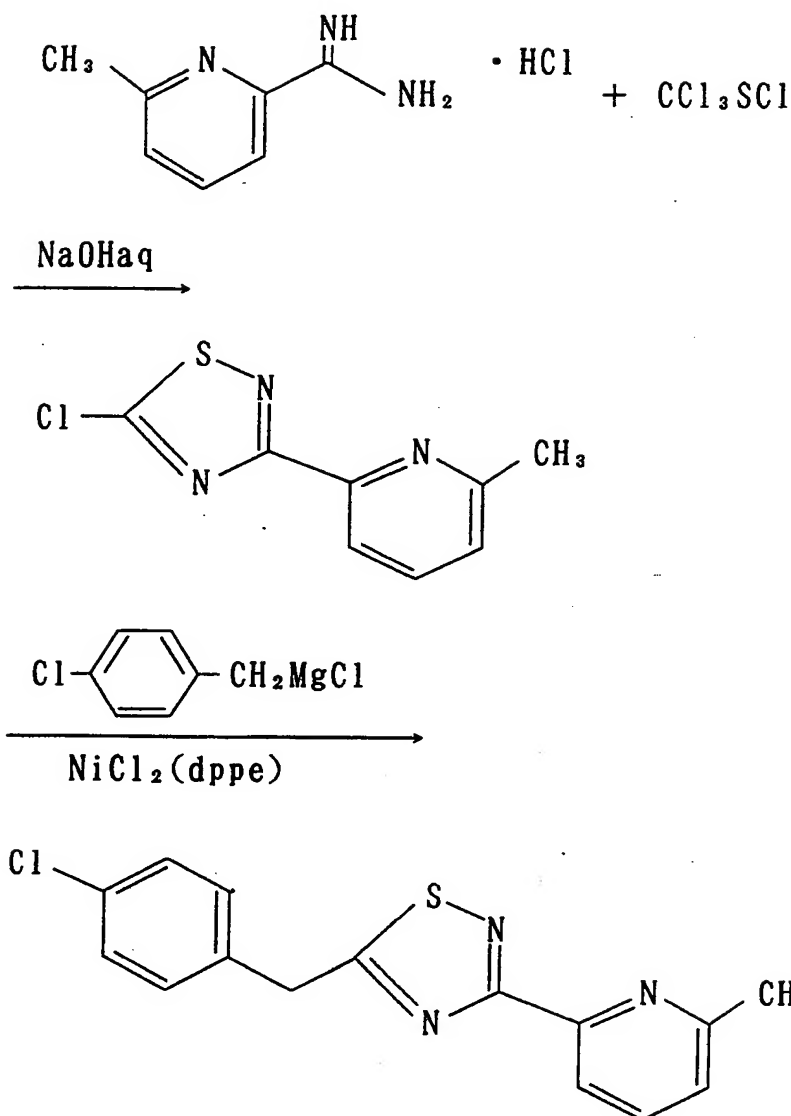


フェノール 0.53 g をエタノール 20 ml に溶解し、室温に

てナトリウムエチレート0.4 gを加え、30分攪拌した。これを減圧濃縮し、得られた結晶状残渣にジメチルスルホキシド20 mlを加え、さらに、4-(6-メチル-2-ピリジル)-2-メチルスルホニルチアゾール0.96 gを加え、100℃にて、30分加熱攪拌した。放冷後、反応物を氷水にあげ、クロロホルムにて抽出した。クロロホルム層を1N水酸化ナトリウム水溶液にて洗浄、さらに、飽和食塩水洗した後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液；ヘキサン：酢酸エチル＝19：1（v/v））精製して目的物0.7 g（mp 65-66℃）を得た。

#### 実施例 12

5-(4-クロロベンジル)-3-(6-メチル-2-ピリジル)-1,2,4-チアジアゾール（化合物番号IX-4）



① 5-クロロ-3-(6-メチル-2-ピリジル)-1,2,4-チアジアゾールの合成

6-メチル-2-ピコリンアミジン塩酸塩 1.72 g を水 50 ml に溶解しパークロルメチルメルカプタン 1.86 g を懸濁させた。これに 5℃以下で水酸化ナトリウム 1.6 g を含む水溶液 50 ml を十分攪拌しながら滴下した。さらに 1.0℃以下で 3 時間攪拌した。反応液をクロロホルムにて抽出し、さ

らに食塩水にて洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これを減圧濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液；ヘキサン：酢酸エチル＝7：3（v/v））精製し、標題化合物のクロル体0.6 g（oil）を得た。

NMR データ（CDCl<sub>3</sub>）， $\delta$  ppm

2.71(s, 3H), 7.29(d, 1H, J=7.5Hz), 7.75(t, 1H, J=7.5Hz), 8.11(d, 1H, J=7.5Hz)

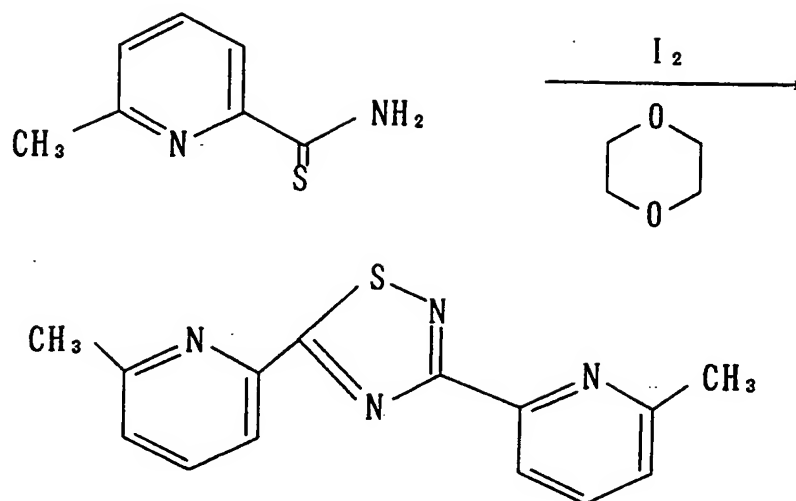
② 5 - (4 - クロロベンジル) - 3 - (6 - メチル - 2 - ピリジル) - 1, 2, 4 - チアジアゾールの合成

4 - クロロベンジルクロライド0.57 g、マグネシウム0.09 gをエーテル5 ml中室温で、2時間攪拌することによりグリニャー溶液を調製した。

5 - クロロ - 3 - (6 - メチル - 2 - ピリジル) - 1, 2, 4 - チアジアゾール0.48 gをエーテル10 mlに溶解し、ニッケルクロライドジフェニルホスフィノエタン0.06 gを加え、氷冷下、上記のグリニャー溶液を滴下した。0℃で1時間、室温で1日攪拌した。水、塩化アンモニウム飽和水溶液を加え、クロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これを減圧濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液；ヘキサン：酢酸エチル＝1：1）で精製し、目的物0.16 g（mp 74 - 75℃）を得た。

### 実施例 13

3, 5 - ビス (6 - メチル - 2 - ピリジル) - 1, 2, 4 - チアジアゾール（化合物番号IX-14）

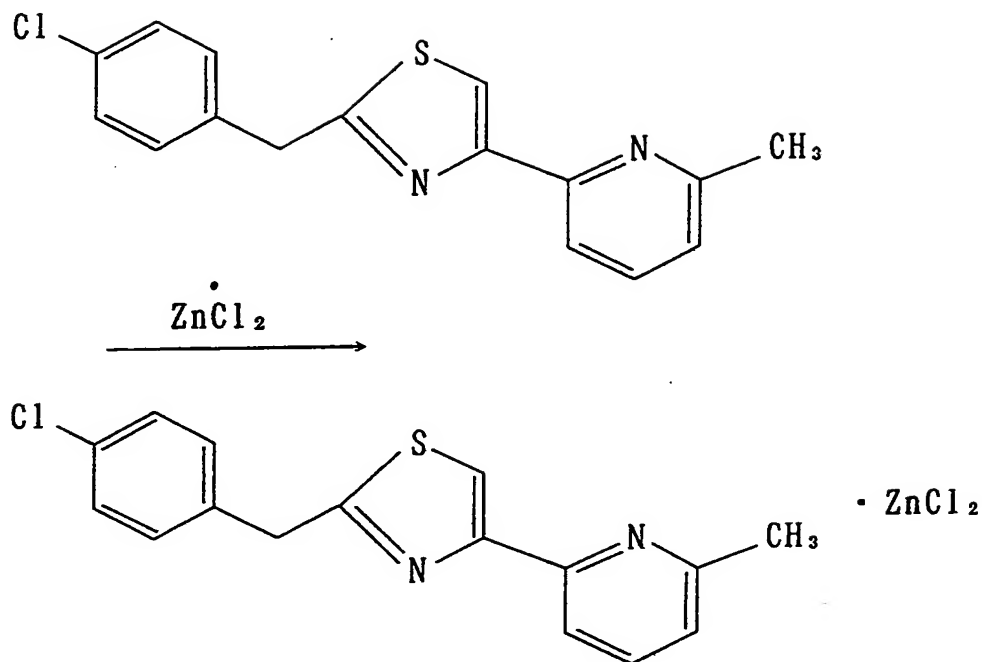


6-メチル-2-ピリジンチオカルボン酸アミド1.5 gをジオキサン20 mlに溶解し、これにヨウ素2.2 gを加え、70～80℃にて6時間加熱攪拌した。

反応液を放冷後、5%炭酸水素ナトリウム水溶液およびクロロホルムを加え分液した。クロロホルム層を飽和食塩水洗した後、無水硫酸マグネシウム乾燥した。これを減圧濃縮し、得られた結晶状残渣をエーテル、ヘキサンにて洗浄して目的物0.8 g (mp 178-179℃)を得た。

#### 実施例 14

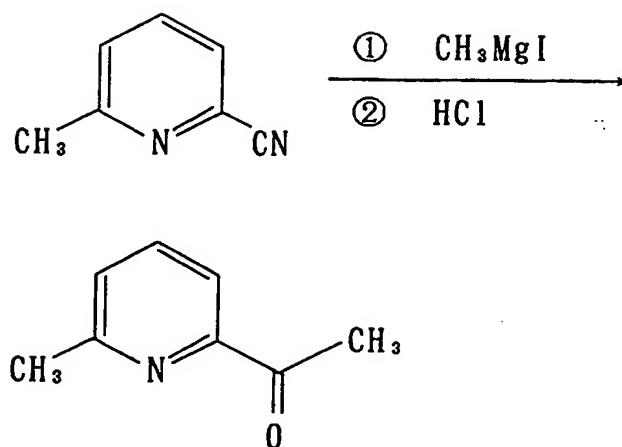
2-(4-クロロベンジル)-4-(6-メチル-2-ピリジル)チアゾールの塩化亜鉛(II)錯体(化合物番号 I-161)



2 - (4 - クロロベンジル) - 4 - (6 - メチル - 2 - ピリジル) チアゾール 0.5 g をアセトン 7 ml に溶解した。室温にて無水塩化亜鉛 0.23 g を加え、1 時間攪拌した。析出した塩をろ過、さらにアセトンにて洗浄した後、減圧乾燥して、目的物 0.68 g (mp 255 - 260 °C, 分解) を得た。

#### 参考例 1

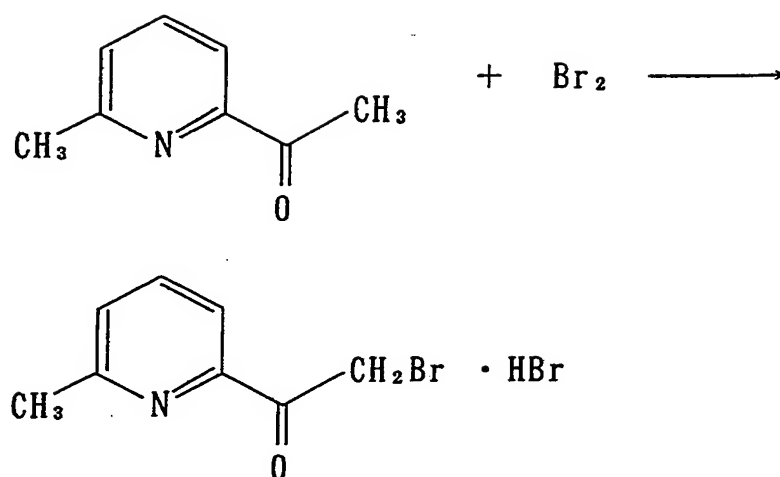
2 - アセチル - 6 - メチルピリジンの合成



ヨウ化メチル 8.6.9 g とマグネシウム 12.4 g から調製したヨウ化メチルマグネシウムのエーテル溶液 200 ml 中に窒素気流、攪拌下、6-メチル-2-ピリジンカルボニトリル 40.1 g のエーテル (400 ml) 溶液を 30～35℃ で滴下した。滴下後さらに 1 時間加熱還流した。反応液に氷冷下冷水を加え、さらに 3 N 塩酸水溶液で水層を pH 1 の酸性にし、30 分室温にて攪拌した。3 % 水酸化ナトリウム水溶液で水層を pH 9 にし、分液し、さらに水層をエーテルにて抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥後、これを減圧濃縮した。得られたオイル状粗生成物を減圧蒸留し、表題化合物 33.8 g (b.p.: 91～93℃) を得た。

#### 参考例 2

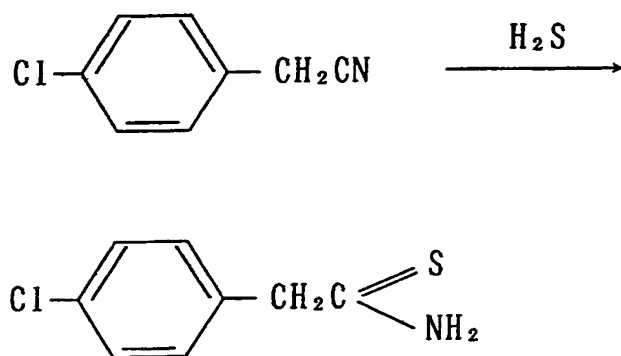
2-(2-ブロムアセチル)-6-メチルピリジン臭化水素酸塩の合成



2-アセチル-6-メチルピリジン 29.2 g を氷酢酸 70 ml に溶解し、これに 47% 臭化水素酸 60 ml を加え、60-70℃にて臭素 34.6 g の酢酸 (30 ml) 溶液を約 1.5 時間にわたり滴下した。さらに同温度で 1 時間攪拌した後、反応液を室温まで冷却し、冷エーテルを加えて結晶を析出させた。これをろ過さらに冷エーテル洗浄後、減圧乾燥して表題化合物 59.5 g (mp 140-145℃) を得た。

### 参考例 3

#### 4-クロロフェニル (チオアセトアミド) の合成

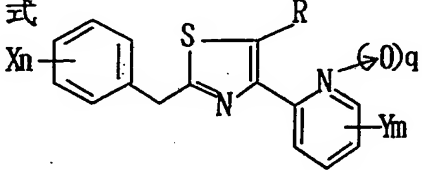




4-クロロフェニルアセトニトリル 50.0 g を乾燥 DMF 400 ml に溶解し、ジエチルアミン 28.9 g を加え、60-70℃にて硫化水素ガスを2時間にわたり、吹き込んだ。窒素ガスにて過剰の硫化水素ガスを追い出した後、反応液を氷水にあげ、析出結晶をろ過、十分な冷水洗を行った。これを乾燥し、表題化合物 54.0 g (mp 126-127℃) を得た。

前記実施例を含め、本発明化合物の代表例を第1表～第9表に示す。

第 1 表

化合物 番号	構造式 				物理恒数 ( ) m.p. (°C)
	Xn	R	Ym	q	
I-1	H	H	6-CH <sub>3</sub>	0	(43-45)
I-2	2-Cl	"	"	"	(84-85)
I-3	3-Cl	"	"	"	(59-60.5)
I-4	4-Cl	"	"	"	(77-78.5)
I-5	2-F	"	"	"	(58-59)
I-6	3-F	"	"	"	(50-51)
I-7	4-F	"	"	"	(91-92)
I-8	2-Br	"	"	"	(104-105)
I-9	3-Br	"	"	"	(66-67)
I-10	4-Br	"	"	"	(84-85)
I-11	2-I	"	"	"	
I-12	3-I	"	"	"	
I-13	4-I	"	"	"	(88-89)
I-14	2-CH <sub>3</sub>	"	"	"	(83-84)
I-15	3-CH <sub>3</sub>	"	"	"	(46-47)
I-16	4-CH <sub>3</sub>	"	"	"	(80-81)
I-17	2-CF <sub>3</sub>	"	"	"	(60-61)
I-18	3-CF <sub>3</sub>	"	"	"	n <sub>D</sub> 26-1.5726
I-19	4-CF <sub>3</sub>	"	"	"	(70-71)
I-20	2-OCH <sub>3</sub>	"	"	"	(50-51)
I-21	3-OCH <sub>3</sub>	"	"	"	n <sub>D</sub> 25-1.6245
I-22	4-OCH <sub>3</sub>	"	"	"	(66-67)
I-23	2-OH	"	"	"	
I-24	3-OH	"	"	"	

第 1 表 (つぎ)

No.	X <sub>n</sub>	R	Y <sub>m</sub>	q	物理恒数 ( ) m.p. (°C)
I-25	4-OH	H	6-CH <sub>3</sub>	0	(159-160)
I-26	2-NO <sub>2</sub>	"	"	"	(85-86)
I-27	3-NO <sub>2</sub>	"	"	"	(97-98)
I-28	4-NO <sub>2</sub>	"	"	"	(93-94)
I-29	2-CN	"	"	"	
I-30	3-CN	"	"	"	
I-31	4-CN	"	"	"	(103-105)
I-32	2-C(=O)CH <sub>3</sub>	"	"	"	
I-33	3-C(=O)CH <sub>3</sub>	"	"	"	
I-34	4-C(=O)CH <sub>3</sub>	"	"	"	
I-35	2-C(=O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	"	
I-36	3-C(=O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	"	
I-37	4-C(=O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	"	(83-84)
I-38	2-NH <sub>2</sub>	"	"	"	
I-39	3-NH <sub>2</sub>	"	"	"	
I-40	4-NH <sub>2</sub>	"	"	"	(155-156)
I-41	2-SCH <sub>3</sub>	"	"	"	
I-42	3-SCH <sub>3</sub>	"	"	"	
I-43	4-SCH <sub>3</sub>	"	"	"	(72-73)
I-44	4-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	"	
I-45	4-OCH <sub>2</sub> Ph	"	"	"	(109-110)
I-46	4-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	"	(54.5-56)
I-47	4-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	"	(69-70)
I-48	4-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	"	"	(70-71)
I-49	4-OCH <sub>2</sub> C=CH	"	"	"	(102-103)
I-50	4-OC(=O)CH <sub>3</sub>	"	"	"	(108-110)
I-51	4-OC(=O)Ph	"	"	"	
I-52	4-OS(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	"	(122-123)
I-53	4-C(=O)OH	"	"	"	(184-186)

第 I 表 (つぎ)

No.	Xn	R	Ym	q	物理恒数 ( ) m.p. (°C)
I-54	4-C(=O)NH <sub>2</sub>	H	6-CH <sub>3</sub>	0	(213-214)
I-55	4-NH-C(=O)CH <sub>3</sub>	"	"	"	(166-167)
I-56	4-NH-S(=O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	"	(143-144)
I-57	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	"	(83-84)
I-58	4-S(=O)CH <sub>3</sub>	"	"	"	(103-104)
I-59	4-S(=O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	"	(104-105)
I-60	4-S(=O) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	"	"	"	
I-61	4-S(=O) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	"	(129-130)
I-62	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"	"	"	n <sub>D</sub> 25.5-1.5876
I-63	4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	"	(67-68)
I-64	4-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	"	(64-65)
I-65	4-Cyclohexyl	"	"	"	
I-66	4-OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	"	"	"	
I-67	4-OCHF <sub>2</sub>	"	"	"	
I-68	4-NH-C(=O)NHCH <sub>3</sub>	"	"	"	(179-180)
I-69	4-NH-C(=O)NHPh	"	"	"	
I-70	2,3-Cl <sub>2</sub>	"	"	"	
I-71	2,4-Cl <sub>2</sub>	"	"	"	(108-109)
I-72	2,5-Cl <sub>2</sub>	"	"	"	
I-73	2,6-Cl <sub>2</sub>	"	"	"	(97-98)
I-74	3,4-Cl <sub>2</sub>	"	"	"	(61-62)
I-75	3,5-Cl <sub>2</sub>	"	"	"	
I-76	2,3-F <sub>2</sub>	"	"	"	
I-77	2,4-F <sub>2</sub>	"	"	"	(59-60)
I-78	2,5-F <sub>2</sub>	"	"	"	(56-57)
I-79	2,6-F <sub>2</sub>	"	"	"	(79-80)
I-80	3,4-F <sub>2</sub>	"	"	"	n <sub>D</sub> 26-1.5960
I-81	3,5-F <sub>2</sub>	"	"	"	
I-82	2,3-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	"	(94-95)

第 1 表 (つぎ)


No.	Xn	R	Ym	q	物理恒数 ( ) m.p. (°C)
I-83	2,4-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	6-CH <sub>3</sub>	0	
I-84	2,5-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	"	
I-85	2,6-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	"	
I-86	3,4-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	"	(103-104)
I-87	3,5-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	"	
I-88	3,4-Methylenedioxy	"	"	"	(88-89)
I-89	2-Cl, 6-F	"	"	"	(80-81)
I-90	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	"	
I-91	4-Br, 6-OCH <sub>3</sub>	"	"	"	
I-92	2,4,6-Cl <sub>3</sub>	"	"	"	(93-94)
I-93	2,3,4-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"	"	"	(71-72)
I-94	2,4,5-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"	"	"	(83-85)
I-95	2,4,6-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"	"	"	
I-96	3,4,5-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"	"	"	(102-103)
I-97	2,3,4,5-Cl <sub>4</sub>	"	"	"	
I-98	2,3,4,5,6-Cl <sub>5</sub>	"	"	"	
I-99	2-Cl, 4-NO <sub>2</sub>	"	"	"	
I-100	4-Cl	Cl	"	"	
I-101	4-Cl	Br	"	"	(155-157)
I-102	2,6-Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	"	"	(85-86)
I-103	2,6-Cl <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	n <sub>D</sub> 26-1.5995
I-104	4-Cl	OCH <sub>3</sub>	"	"	n <sub>D</sub> 25.5-1.6035
I-105	4-Cl	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	
I-106	4-Cl	CN	"	"	
I-107	4-Cl	C(=O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	
I-108	4-Cl	CH <sub>3</sub>	"	"	
I-109	2,6-Cl <sub>2</sub>	H	6-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	(48-49)
I-110	"	"	6- <sup>n</sup> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	"	n <sub>D</sub> 26-1.6047
I-111	"	"	6-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	n <sub>D</sub> 25.5-1.5965

第 1 表 (つぎ)

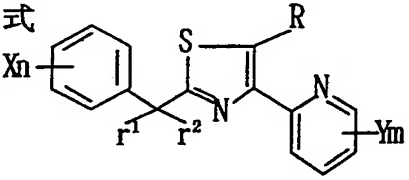
No.	Xn	R	Ym	q	物理恒数 〔 〕 m.p. (°C)
I-112	2,6-Cl <sub>2</sub>	H	6-Ph	0	(89-90)
I-113	"	"	4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	(105-106)
I-114	4-Cl	"	6-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	
I-115	"	"	6- <sup>n</sup> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	"	
I-116	"	"	6-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	
I-117	"	"	6-Ph	"	
I-118	"	"	4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	
I-119	2,6-Cl <sub>2</sub>	"	5,6-CH=CH-CH=CH-	"	(140-141)
I-120	2-OCH <sub>3</sub> , 4-Cl	"	6-CH <sub>3</sub>	"	(80-82)
I-121	4-NHCH <sub>3</sub>	"	"	"	(81-82)
I-122	2,6-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 3-Br	"	"	"	(122-123)
I-123	2,3,4,5,6-F <sub>5</sub>	"	"	"	
I-124	4-Cl	"	5,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	(96-97)
I-125	"	"	3,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	n <sub>D</sub> 25-1.6228
I-126	"	"	3-OCH <sub>3</sub> , 6-CH <sub>3</sub>	"	(83-84)
I-127	"	"	4-Cl, 6-CH <sub>3</sub>	"	(104-105)
I-128	"	"	4-OCH <sub>3</sub> , 6-CH <sub>3</sub>	"	(100-101)
I-129	"	"	4-SCH <sub>3</sub> , 6-CH <sub>3</sub>	"	(116-117)
I-130	"	"	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6-CH <sub>3</sub>	"	(116-117)
I-131	"	"	4-CN, 6-CH <sub>3</sub>	"	
I-132	"	"	6-CH <sub>3</sub>	"	HBr 塩 (218-219)
I-133	4-Br	"	"	"	HBr 塩 (227-228)
I-134	2,6-F <sub>2</sub>	"	"	"	HBr 塩 (178-179)
I-135	4-Cl	"	"	"	HCl 塩
I-136	"	"	"	1	(144-145)

第 1 表 (つぎ)

No.	Xn	R	Ym	q	物理恒数 [ ] m.p. (°C)
I-137	2-F, 3-CH <sub>3</sub>	H	6-CH <sub>3</sub>	0	(57-59)
I-138	2-OCH <sub>3</sub> , 3, 5-Cl <sub>2</sub>	"	"	"	(65-66)
I-139	3-NO <sub>2</sub> , 4-Cl	"	"	"	(91-92)
I-140	4-Cl	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	n <sub>D</sub> 27.5-1.6126
I-141	"	OH	"	"	(150-151)
I-142	"	CHO	"	"	(98-100)
I-143	"	CH-NH	"	"	(153-159)
I-144	"	COOH	"	"	(188-190)
I-145	"	H	3-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , 6-CH <sub>3</sub>	"	n <sub>D</sub> 25.5-1.6098
I-146	"	"	6-CH <sub>2</sub> OC(=O) N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	(118-119)
I-147	2, 6-Cl <sub>2</sub>	"	H	"	(92-93)
I-148	4-Cl	COOCH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	"	n <sub>D</sub> 25-1.6033
I-149	"	NHOCF <sub>3</sub>	"	"	(138-139)
I-150	"	NH <sub>2</sub>	"	"	(149-150)
I-151	"	NHCOOBu <sup>t</sup>	"	"	(128-129)
I-152	"	H	3-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6-CH <sub>3</sub>	"	n <sub>D</sub> 25.5-1.6082
I-153	2, 6-Cl <sub>2</sub>	"	H	1	(123-124)
I-154	4-Cl	"	5-OCH <sub>3</sub> , 6-CH <sub>3</sub>	0	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> 1.6253
I-155	4-Cl	"	H	0	(90-91)
I-156	4-Cl	"	3-OTs, 6-CH <sub>3</sub> (7-1)	0	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.6068
I-157	4-Cl	"	3-OC(=O)CH <sub>3</sub> , 6-CH <sub>3</sub>	0	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.6062
I-158	4-Cl	"	3-OH, 6-CH <sub>3</sub>	0	(101-102)
I-159	4-Cl	"	3-OCH <sub>2</sub> Ph, 6-CH <sub>3</sub>	0	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.6212
I-160	4-Cl	"	6-CH <sub>3</sub>	0	CuCl <sub>2</sub> 塩 [203-205] 分解
I-161	4-Cl	"	6-CH <sub>3</sub>	0	ZnCl <sub>2</sub> 塩 [255-260] 分解
I-162	4-Cl	"	6-CH <sub>3</sub>	0	NiCl <sub>2</sub> 塩 [250-255] 分解



注1 : Ts:  -CH<sub>3</sub>

第 2 表

化合物 番号	構造式 					物理恒数 ( ) m.p. (°C)
	Xn	r <sup>1</sup>	r <sup>2</sup>	R	Ym	
II-1	4-Cl	=O		H	6-CH <sub>3</sub>	(120-120.5)
II-2	"	OH	H	"	"	(163-164)
II-3	"	OCH <sub>3</sub>	"	"	"	(44-45)
II-4	H	CH <sub>3</sub>	"	"	"	n <sub>D</sub> 24.5-1.6200
II-5	2,6-Cl <sub>2</sub>	"	"	"	"	(103-104)
II-6	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	"	n <sub>D</sub> 24.5-1.6090
II-7	4-Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	"	"	n <sub>D</sub> 24.5-1.5930
II-8	"	Cl	"	"	"	(83-85)
II-9	H	Ph	"	"	"	(115-116)
II-10	"	CN	"	"	"	n <sub>D</sub> 24-1.6185
II-11	4-Br	=O		"	"	(139-140)
II-12	"	OH	H	"	"	(155-156)
II-13	"	OCH <sub>3</sub>	"	"	"	(55-57)
II-14	2,6-F <sub>2</sub>	=O		"	"	(110-111)
II-15	"	OH	H	"	"	(153-154)
II-16	"	OCH <sub>3</sub>	"	"	"	(138-139)
II-17	4-Cl	F	"	"	"	(89-90)
II-18	"	F	F	"	"	(48-49)
II-19	"	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	"	"	(97-98)
II-20	"	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	"	"	
II-21	"	=NOCH <sub>3</sub> (trans)		"	"	(172-174)
II-22	"	=NOCH <sub>3</sub> (cis)		"	"	(153-154)
II-23	"	=CHOH		"	"	(97-99)
II-24	"	=CH <sub>2</sub>		"	"	(59-60)



第 2 表 (つぎ)

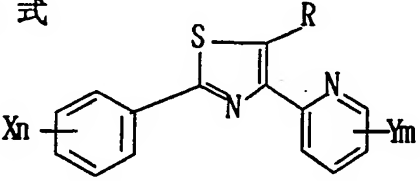
No.	Xn	r <sup>1</sup>	r <sup>2</sup>	R	Ym	物理恒数 m.p. (°C)
II-25	4-Br	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OOCCH}_3 \end{array}$	H	H	6-CH <sub>3</sub>	(153-154)
II-26	4-Cl	"	"	"	"	(131-132)
II-27	"		"	"	"	(71-72)
II-28	"	=CHCOCH <sub>3</sub>	"	"	"	(150-150.5)
II-29	"	CH <sub>3</sub>	OH	"	"	(134-135)
II-30	"	SCH <sub>3</sub>	H	"	"	n <sub>D</sub> 25.5-1.6420
II-31	2,4-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OH	"	"	"	(138-139)
II-32	4-Cl	=CHN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	CHO	"	(232-234)
II-33	"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OONHCH}_3 \end{array}$	H	"	"	(145-146)
II-34	"	=O	"	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"	(107-108)
II-35	"	OH	H	"	"	(127-128)
II-36	"		"	H	"	(98-99)
II-37	"	=O	"	"	*1	(131-132)
II-38	"	OH	H	"	"	(139-140)
II-39	"	OCH <sub>3</sub>	"	"	"	n <sub>D</sub> 25.5-1.6082
II-40	"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OOCCH}_3 \end{array}$	"	"	"	n <sub>D</sub> 25.5-1.5908
II-41	"	=O	"	Br	6-CH <sub>3</sub>	(155-157)
II-42	"	OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	H	"	n <sub>D</sub> 25.5-1.6032
II-43	"	=O	"	"	*2	(150-151)
II-44	4-Cl	OH	H	H	*3	(139-141)
II-45	"	=O	"	"	*4	(94-95)
II-46	"	=O	"	*5	6-CH <sub>3</sub>	(106-107)
II-47	"	-CH <sub>2</sub> OH	H	H	"	n <sub>D</sub> 25.5-1.6213
II-48	"	OH	"	"	*6	(170-172)
II-49	"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OOCCH}_3 \end{array}$	"	"	*6	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5828

\*1 3-OCH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>    \*2 3-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>\*3 3-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>\*4 3-OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6-CH<sub>3</sub>    \*5 -COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>\*6 3-OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6-CH<sub>3</sub>

第 3 表

化合物 番号	構造式				物理恒数 ( ) m.p. (°C)
	X <sub>n</sub>	-A-	R	Y <sub>m</sub>	
III-1	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	H	6-CH <sub>3</sub>	(65-66)
III-2	4-Cl	"	"	"	(111-112)
III-3	2,6-Cl <sub>2</sub>	"	"	"	
III-4	4-OCH <sub>3</sub>	"	"	"	(60-63)
III-5	H	-CH=CH-	"	"	(119-120)
III-6	4-Cl	"	"	"	(151-152)
III-7	2,6-Cl <sub>2</sub>	"	"	"	
III-8	4-OCH <sub>3</sub>	"	"	"	(125-126)
III-9	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	"	"	(33-35)
III-10	2-Cl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"	"	(78-79)
III-11	3-Cl	"	"	"	(59-62)
III-12	2-OMe	"	"	"	(69-73)
III-13	3-OMe	"	"	"	(44-45)
III-14	3,4(OMe) <sub>2</sub>	"	"	"	(46-48)
III-15	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-CH-} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	"	"	(156-157)

第 4 表

化合物 番号	構造式			物理恒数  ( ) m.p. (°C)
	Xn	R	Ym	
				
IV-1	H	H	6-CH <sub>3</sub>	(124-125)
IV-2	2-Cl	"	"	(100-101)
IV-3	3-Cl	"	"	(141-142)
IV-4	4-Cl	"	"	(149-150)
IV-5	2,6-Cl <sub>2</sub>	"	"	(74-75)
IV-6	2,6-F <sub>2</sub>	"	"	n <sub>D</sub> 26-1.6189
IV-7	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	(72-73)
IV-8	2,6-Br <sub>2</sub>	"	"	(82-83.5)
IV-9	2,4,6-Cl <sub>3</sub>	"	"	(76-78)
IV-10	2-Cl, 6-F	"	"	n <sub>D</sub> 24.5-1.6238
IV-11	3,5-Cl <sub>2</sub>	"	"	(161-162)
IV-12	2,6-Cl <sub>2</sub> , 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	(85-87)
IV-13	2,6-Cl <sub>2</sub>	"	4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Powder
IV-14	"	"	6-(2-Methoxyphenyl)	Powder
IV-15	"	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	(132-134)
IV-16	"	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	n <sub>D</sub> 25-1.6152
IV-17	"	H	H	(107-108)
IV-18	2,3-CH=CH-CH=CH-	"	6-CH <sub>3</sub>	
IV-19	3,4-CH=CH-CH=CH-	"	"	

第 5 表

化合物番号	構造式				物理恒数 ( ) m.p. (°C)
	Xn	A	R	Ym	
V-1	2,6-Cl <sub>2</sub>	-NH-	H	6-CH <sub>3</sub>	[155-156]
V-2	4-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	"	"	[120-121]
V-3	4-Cl	-NH-	"	"	[195-196]
V-4	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	"	"	[89-90]
V-5	4-OCH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	"	"	[125-126]
V-6	4-Cl	-O-	"	"	[88-89]
V-7	4-CH <sub>3</sub>	"	"	"	[36-38]
V-8	H	"	"	"	[65-66]
V-9	3-Cl	"	"	"	[41-43]
V-10	2-Cl	"	"	"	[82-83]
V-11	4-OCH <sub>3</sub>	"	"	"	[49-51]
V-12	3,4-Methylenedioxy	"	"	"	[96-97]
V-13	4-NHAc	"	"	"	[147-148]
V-14	2-Cl, 4-NHAc	"	"	"	[148-149]
V-15	2,3-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	"	n <sub>D</sub> 25.5-1.6130
V-16	4-Cl	-S-	"	"	[91-93]

第 6 表

化合物番号	構造式				物理恒数 ( ) m.p. (°C)
	X <sub>n</sub>	r <sup>1</sup>	r <sup>2</sup>	Y <sub>m</sub>	
VI-1	H	H	H	6-CH <sub>3</sub>	(88-89)
VI-2	"	=O		"	(106-107)
VI-3	"	OH	H	"	(122-123)
VI-4	"	OCH <sub>3</sub>	"	"	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.6437
VI-5	"	OAc	"	"	(134-135)
VI-6	3-Cl	H	"	"	(94-95.5)
VI-7	1-Br	"	"	"	(122-123)
VI-8	3-OCH <sub>3</sub>	"	"	"	(113-114)
VI-9	1-OCH <sub>3</sub>	"	"	"	(78-79)
VI-10	3,5-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	"	(113-114)
VI-11	3-OCH <sub>3</sub> , 4,7-Br <sub>2</sub>	"	"	"	oil (注2)

(注2) NMR データ (CDCl<sub>3</sub>), δ(ppm)


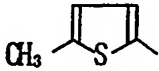
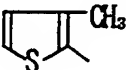
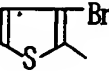
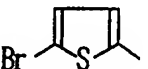
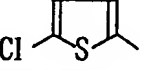


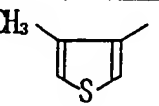
2.61(s, 3H), 3.92(s, 3H), 4.61(s, 2H), 7.09(d, 1H, J=7.5Hz),

7.55-7.70(m, 3H), 7.85-8.00(m, 3H), 8.09(d, 1H, J=9Hz)

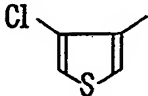


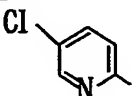

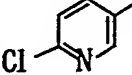

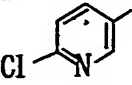
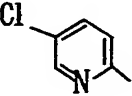
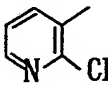

第 7 表

化合物 番号	構造式				物理恒数 [ ] m.p. (°C)
	Xn	r <sup>1</sup>	r <sup>2</sup>	Ym	
VII-1	H	H	H	6-CH <sub>3</sub>	(104-105)
VII-2	"	=O		"	(110-111)
VII-3	"	OH	H	"	(146-147)
VII-4	"	OAc	"	"	(111-112)
VII-5	"	OCH <sub>3</sub>	"	"	n <sub>D</sub> <sup>25.5</sup> 1.6494
VII-6	2-OCH <sub>3</sub>	H	"	"	(130-131)
VII-7	4-OCH <sub>3</sub>	"	"	"	(141-142)
VII-8	4-F	"	"	"	(134-135)

第 8 表

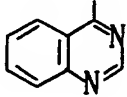
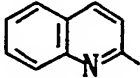
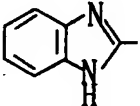
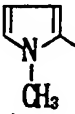


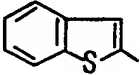
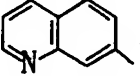
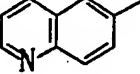
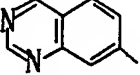
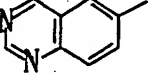
化合物 番号	構造式				物理恒数 ( ) m.p. (°C)
	A	B	$\ell$	Ym	
VIII-1		$-\text{CH}_2-$	1	6-CH <sub>3</sub>	(45-46)
VIII-2	"	$-\text{CH}-$ $ \text{OH}$	"	"	
VIII-3		"	"	"	$n_D^{25}$ 1.6288
VIII-4	"	$-\text{CH}-$ $ \text{OH}$	"	"	(121-122)
VIII-5		$-\text{CH}_2-$	"	"	(57-58)
VIII-6	"	$-\text{CH}-$ $ \text{OH}$	"	"	(112-113)
VIII-7		$-\text{CH}_2-$	"	"	(88-89)
VIII-8		"	"	"	$n_D^{25}$ 1.6503
VIII-9		"	"	"	
VIII-10		"	"	H	
VIII-11		"	"	6-CH <sub>3</sub>	(83-84)
VIII-12	"	$-\text{CH}-$ $ \text{OH}$	"	"	
VIII-13		$-\text{CH}_2-$	"	"	

第 8 表 (つぎ)

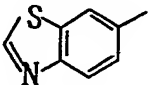
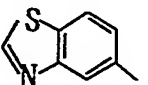
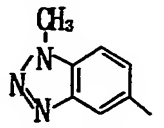
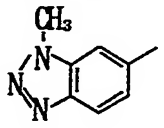
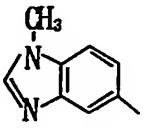
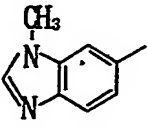
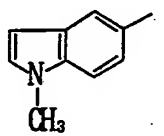
No.	A	B	$\ell$	Y <sub>m</sub>	物理恒数 ( ) m.p. (°C)
VIII-14		"	"	"	
VIII-15		—	0	"	
VIII-16		—CH <sub>2</sub> —	1	6-CH <sub>3</sub>	(53-54)
VIII-17		"	"	"	
VIII-18		"	"	"	(86-87)
VIII-19		"	"	"	(88-89)
VIII-20		"	"	"	(83-84)
VIII-21		$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	"	"	
VIII-22	"	—CH <sub>2</sub> —	"	H	
VIII-23		"	"	6-CH <sub>3</sub>	
VIII-24		"	"	"	
VIII-25		—	0	"	




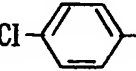
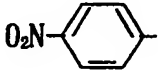
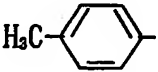
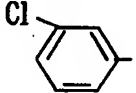
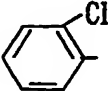
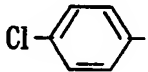
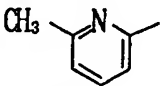
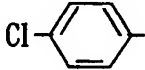
第 8 表 (つぎ)

No.	A	B	$\ell$	Ym	物理恒数 ( ) m.p. (°C)
VIII-26		$-\text{CH}_2-$	1	"	(189-190)
VIII-27		"	"	"	(56-57)
VIII-28		$-\text{CH}_2-$	1	6- $\text{CH}_3$	(182-184)
VIII-29		"	"	"	(99-100)
VIII-30		"	"	"	
VIII-31		"	"	"	
VIII-32		"	"	"	
VIII-33		"	"	"	
VIII-34		"	"	"	
VIII-35		"	"	"	
VIII-36		"	"	"	

第 8 表 (つぎ)

No.	A	B	$\ell$	Y <sub>m</sub>	物理恒数 ( ) m.p. (°C)
VIII-37		"	"	"	
VIII-38		"	"	"	
VIII-39		"	"	"	
VIII-40		-CH <sub>2</sub> -	1	6-CH <sub>3</sub>	
VIII-41		"	"	"	
VIII-42		"	"	"	
VIII-43		"	"	"	

第 9 表

化合物 番号	構造式				物理恒数 〔 〕 m.p. (°C)
	A	B	$\ell$	$Y_m$	
IX-1		$-\text{CH}_2-$	1	H	
IX-2	"	"	"	6- $\text{CH}_3$	
IX-3	"	-	0	"	
IX-4		$-\text{CH}_2-$	1	"	[74-75]
IX-5		"	"	"	
IX-6		"	"	"	
IX-7		"	"	"	
IX-8		"	"	"	
IX-9		$-\text{C}(=\text{O})-$	"	"	
IX-10	"	$-\text{CH}(\text{OH})-$	"	"	
IX-11	"	$-\text{NH}-$	"	"	
IX-12	"	$-\text{O}-$	"	"	
IX-13	"	$-\text{S}-$	"	"	
IX-14		-	0	"	[178-179]
IX-15		-	0	"	

本発明化合物は、広範囲の種類の糸状菌に対し、すぐれた殺菌力をもっていることから、花卉、芝、牧草を含む農園芸作物の栽培に際し発生する種々の病害の防除に使用することが出来る。たとえば、テンサイの褐斑病 (Cercospora beticola)、ラッカセイの褐斑病 (Mycosphaerella arachidis)、黒渋病 (Mycosphaerella berkeleyi)、キュウリのうどんこ病 (Sphaerotheca fuliginea)、つる枯病 (Mycosphaerella melonis)、菌核病 (Sclerotinia sclerotiorum)、灰色かび病 (Botrytis cinerea)、黒星病 (Cladosporium cucumerinum)、トマトの灰色かび病 (Botrytis cinerea)、葉かび病 (Cladosporium fulvum)、ナスの灰色かび病 (Botrytis cinerea)、黒枯病 (Corynespora melongenae)、うどんこ病 (Erysiphe cichoracearum)、イチゴの灰色かび病 (Botrytis cinerea)、うどんこ病 (Sphaerotheca humuli)、タマネギの灰色腐敗病 (Botrytis alli)、灰色かび病 (Botrytis cinerea)、インゲンマメの菌核病 (Sclerotinia sclerotiorum)、灰色かび病 (Botrytis cinerea)、リンゴのうどんこ病 (Podosphaera leucotricha)、

黒星病 (Venturia inaequalis)、モニ  
リア病 (Monilinia mali)、カキのうどんこ  
病 (Phyllactinia kakicola)、炭そ  
病 (Gloeosporium kaki)、角斑落葉病  
(Cercospora kaki)、モモ・オウトウの灰  
星病 (Monilinia fructicola)、ブド  
ウの灰色かび病 (Botrytis cinerea)、う  
どんこ病 (Uncinula necator)、晩腐病  
(Glomerella cingulata)、ナシの黒  
星病 (Venturia nashicola)、赤星病  
(Gymnosporangium asiaticum)、  
黒斑病 (Alternaria kikuchiana)、  
チャの輪斑病 (Pestalotia theae)、炭そ  
病 (Colletotrichum theae-sine  
nsis)、カンキツのそうか病 (Elsinoe faw  
cetti)、青かび病 (Penicillium ita  
licum)、緑かび病 (Penicillium dig  
itatum)、灰色かび病 (Botrytis cine  
rea)、オオムギのうどんこ病 (Erysiphe gr  
aminis f. sp. hordei)、裸黒穂病 (Us  
tilago nuda)、コムギの赤かび病 (Gibbe  
rellia zeae)、赤さび病 (Puccinia r  
econdita)、斑点病 (Cochliobolus  
sativus)、眼紋病 (Pseudocercospo  
rellia herpotrichoides)、ふ枯病

(Leptosphaeria nodorum)、うどんこ病 (Erysiphe graminis f. sp. tritici)、紅色雪腐病 (Micronectriella nivalis)、イネのいもち病 (Pyricularia oryzae)、紋枯病 (Rhizoctonia solani)、馬鹿苗病 (Gibberella fujikuroi)、ごま葉枯病 (Cochliobolus miyabeanus)、タバコの菌核病 (Sclerotinia sclerotiorum)、うどんこ病 (Erysiphe cichoracearum)、チューリップの灰色かび病 (Botrytis cinerea)、ベントグラスの雪腐大粒菌核病 (Sclerotinia borealis)、オーチャードグラスのうどんこ病 (Erysiphe graminis)、ダイズの紫斑病 (Cercospora kikuchii)、ジャガイモ・トマトの疫病 (Phytophthora infestans)、キュウリのべと病 (Pseudoperonospora cubensis)、ブドウのべと病 (Plasmopara viticola) などの防除に使用することが出来る。

また、ベンズイミダゾール系殺菌剤（例えば、チオファネートメチル、ベノミル、カルベンダジム）に耐性を示す灰色かび病菌 (Botrytis cinerea) やテンサイ褐斑病菌 (Cercospora beticola)、リンゴ黒星病菌 (Venturia inaequalis)、

ナシ黒星病菌 (V e n t u r i a   n a s h i c o l a) に対しても感受性菌と同様に本発明化合物は有効である。

さらに、ジカルボキシイミド系殺菌剤（例えば、ビンクロゾリン、プロシミドン、イプロジオン）に耐性を示す灰色かび病菌 (B o t r y t i s   c i n e r e a) に対しても感受性菌と同様に本発明化合物は有効である。

また、本発明化合物の中には、ウンカ、ヨコバイ、アブラムシ等に殺虫活性を有する化合物もある。

本発明化合物は、水棲生物が船底、魚網等の水中接触物に付着するのを防止するための防汚剤として使用することも出来る。

このようにして得られた本発明化合物を実際に施用する際には他成分を加えず絶粋な形で使用できるし、また農薬として使用する目的で一般の農薬のとり得る形態、即ち、水和剤、粒剤、粉剤、乳剤、水溶剤、懸濁剤等の形態で使用することもできる。添加剤および担体としては固型剤を目的とする場合は、大豆粉、小麦粉等の植物性粉末、珪藻土、燃灰石、石こう、タルク、パイロフィライト、クレイ、鉱物油、植物油等の鉱物性微粉末が使用される。液体の剤型を目的とする場合は、ケロシン、鉱油、石油、ソルベントナフサ、キシレン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アルコール、アセトン、鉱物油、植物油、水等を溶剤として使用する。これらの製剤において均一かつ安定な形態をとるために、必要ならば界面活性剤を添加することもできる。このようにして得られた水和剤、乳剤

は水で所定の濃度に希釈して懸濁液あるいは乳濁液として、  
粉剤・粒剤はそのまま植物に散布する方法で使用される。

次に、本発明の組成物の実施例を若干示すが、添加物及び  
添加割合は、これら実施例に限定されるべきものではなく、  
広い範囲に変化させることが可能である。製剤実施例中の部  
は重量部を示す。

#### 実施例 15 水和剤

本発明化合物	40部
珪藻土	53部
高級アルコール硫酸エステル	4部
アルキルナフタレンスルホン酸塩	3部

以上を均一に混合して微細に粉碎すれば、有効成分40%  
の水和剤を得る。

#### 実施例 16 乳剤

本発明化合物	30部
キシレン	33部
ジメチルホルムアミド	30部
ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル	7部

以上を混合溶解すれば、有効成分30%の乳剤を得る。

#### 実施例 17 粉剤

本発明化合物	10部
タルク	89部
ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル	1部

以上を均一に混合して微細に粉碎すれば、有効成分10%  
の粉剤を得る。



## 実施例 18 粒剤

本発明化合物	5 部
クレー	73 部
ベントナイト	20 部
ジオクチルスルホサキシネートナトリウム塩	1 部
リン酸ナトリウム	1 部

以上をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合せた後、造粒乾燥して有効成分 5 % の粒剤を得る。

## 実施例 19 懸濁剤

本発明化合物	10 部
リグニンスルホン酸ナトリウム	4 部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1 部
キサントガム	0.2 部
水	84.8 部

以上を混合し、粒度が 1 ミクロン以下になるまで湿式粉碎すれば、有効成分 10 % の懸濁剤を得る。

なお、本発明化合物は単独でも十分有効であることは言うまでもないが、効力が不十分もしくは弱い病害又は有害昆虫、ダニに対しては各種の殺菌剤や殺虫・殺ダニ剤の 1 種又は 2 種以上と混合して使用することも出来る。

本発明化合物と混合して使用出来る殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、植物生長調節剤の代表例を以下に示す。

## 〔殺菌剤〕

キャブタン、フォルベット、チウラム、ジネブ、マンネブ、マンコゼブ、プロピネブ、ポリカーバメート、クロロタロニ

ル、キントーゼン、キャプタホル、イブロジオン、プロサイミドン、ビンクロゾリン、フルオロイミド、サイモキサニル、メプロニル、フルトラニル、ペンシクロン、オキシカルボキシシン、ホセチルアルミニウム、プロパモカーブ、トリアジメホン、トリアジメノール、プロピコナゾール、ジクロブトラゾール、ビテルタノール、ヘキサコナゾール、マイクロブタニル、フルシラゾール、エタコナゾール、フルオトリマゾール、フルトリアフェン、ペンコナゾール、ジニコナゾール、サイプロコナゾール、フェナリモール、トリフルミゾール、プロクロラズ、イマザリル、ペフラゾエート、トリデモルフ、フェンプロピモルフ、トリホリン、ブチオベート、ピリフェノックス、アニラジン、ポリオキシシン、メタラキシル、オキサジキシル、フララキシル、イソプロチオラン、プロベナゾール、ピロールニトリン、ブラストサイジンS、カスガマイシン、バリダマイシン、硫酸ジヒドロストレプトマイシン、ベノミル、カルベンダジム、チオファネートメチル、ヒメキサゾール、塩基性塩化銅、塩基性硫酸銅、フェンチンアセテート、水酸化トリフェニル錫、ジエトフェンカルブ、メタスルホカルブ、キノメチオナート、ビナパクリル、レシチン、重曹、ジチアノン、ジノカップ、フェナミノスルフ、ジクロメジン、グアザチン、ドジン、IBP、エディフェンホス、メパニピリム、フェリムゾン、トリクラミド、メタスルホカルブ、フルアジナム、エトキノラック、ジメトモルフ、ピロキロン、テクロフタラム、フサライド。

## 〔殺虫・殺ダニ剤〕

クロルベンジレート、クロルプロピレート、プロクロノール、フェニソプロモレート、ジコホル、ジノブトン、クロルフェナミジン、アミトラズ、BPPS、PPPS、ベンゾメート、ヘキシチアゾクス、酸化フェンブタスズ、ポリナクチン、チオキノックス、CPCBS、テトラジホン、イソキサチオン、アベルメクチン、多硫化石灰、クロフェンテジン、フルベンズミン、フルフェノクスロン、BCPE、シヘキサチン、ピリダベン、フェンピロキシメート、フェンチオン、フェニトロチオン、ダイアジノン、クロルピリホス、ESP、バミドチオン、フェントエート、ジメトエート、ホルモチオン、マラチオン、ジブテレックス、チオメトン、ホスメット、メナゾン、ジクロルボス、アセフェート、EPBP、ジアリホール、メチルパラチオン、オキシジメトンメチル、エチオン、ピラクロホス、モノクロトホス、メソミルモノクロトホス、アルディカーブ、プロボキシシュール、BPMC、MTMC、ナック、カルタップ、カルボスルファン、ベンフラカルブ、ピリミカーブ、エトフェンカルブ、フェノキシカルブ、パーメスリン、サイパーメスリン、デカメスリン、フェンバレレート、フェンプロパスリン、ピレトリン、アレスリン、テトラメスリン、レスメスリン、ジメスリン、プロパスリン、ビフェンスリン、プロスリン、フルバリネート、シフルスリン、シハロスリン、フルシリネート、エトフェンプロックス、シクロプロトリン、トラロメスリン、シラネオフアン、ジフルベンズロン、クロルフルアズロン、トリフルムロン、テフル

ベンズロン、ブプロフェジン、機械油。

〔植物生長調節剤〕

ジベレリン類（例えばジベレリンA<sub>3</sub>、ジベレリンA<sub>4</sub>、ジベレリンA<sub>7</sub>）IAA、NAA。

産業上の利用可能性：

次に、本発明化合物が各種植物病害防除剤の有効成分として有用であることを試験例で示す。防除効果は、調査時の供試植物の発病状態、すなわち葉、莖等に出現する病斑や菌そうの生育の程度を肉眼観察し、菌そう、病斑が全く認められなければ「5」、無処理区に比べ10%程度認めれば「4」、25%程度認めれば「3」、50%程度認めれば「2」、75%程度認めれば「1」、無処理区の発病状態と差異がなければ「0」として、0～5の6段階に評価し、0, 1, 2, 3, 4, 5で示す。

#### 試験例1 テンサイ褐斑病防除試験（予防試験）

9 cmの素焼きポットで栽培したテンサイ幼苗（品種「パーレストリーネ」、5～6葉期）に本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布し、葉を風乾させた後、テンサイ褐斑病菌（Cercospora beticola）の分生孢子懸濁液を噴霧接種し24～28℃、高湿度に1日間保ってから、23～30℃の温室に12日間保持して発病の状況を調査し、防除効果を求めた。その結果を第10表に示す。

第 10 表

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-1	200	5
I-2	"	5
I-3	"	5
I-4	"	5
I-5	"	5
I-6	"	5
I-7	"	5
I-8	"	5
I-9	"	5
I-10	"	5
I-13	"	5
I-14	"	5
I-15	"	5
I-16	"	5
I-17	"	5
I-18	"	5
I-19	"	5
I-21	"	5
I-22	"	5
I-28	"	5
I-31	"	5
I-43	"	5
I-45	"	4
I-46	"	5
I-47	"	5
I-48	"	5
I-49	"	5
I-52	"	4
I-55	"	4

第 10 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-56	200	4
I-58	"	4
I-59	"	4
I-61	"	5
I-63	"	5
I-64	"	4
I-68	"	4
I-71	"	5
I-73	"	5
I-74	"	4
I-77	"	5
I-78	"	5
I-79	"	5
I-80	"	5
I-82	"	4
I-86	"	4
I-88	"	5
I-89	"	5
I-92	"	5
I-93	"	4
I-96	"	4
I-99	"	5
I-100	"	4
I-101	"	5
I-102	"	4
I-104	"	4
I-109	"	4
I-113	"	4
I-120	"	5
I-124	"	5

第 10 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-125	200	5
I-126	"	5
I-127	"	5
I-133	"	5
I-134	"	5
I-137	"	5
I-138	"	5
I-140	"	5
I-145	"	4
I-146	"	4
I-152	"	4
I-154	"	4
I-160	"	5
I-161	"	5
I-162	"	5
II-1	"	5
II-2	"	5
II-3	"	5
II-4	"	5
II-5	"	4
II-7	"	4
II-8	"	5
II-9	"	4
II-11	"	5
II-12	"	5
II-13	"	5
II-14	"	5
II-15	"	5
II-16	"	4
II-17	"	5
II-18	"	5
II-19	"	4

第 10 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
II-22	200	4
II-24	"	4
II-25	"	5
II-26	"	5
II-28	"	5
II-29	"	5
II-30	"	5
II-31	"	4
II-33	"	4
II-37	"	5
II-38	"	5
II-39	"	4
II-40	"	5
II-42	"	5
II-44	"	5
II-45	"	4
II-49	"	4
III-1	"	4
III-4	"	4
IV-7	"	4
IV-9	"	4
IV-10	"	5
V-6	"	5
V-7	"	4
V-8	"	5
V-9	"	4
V-10	"	5
V-11	"	5
V-12	"	5



第 10 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
VI-1	200	5
VI-2	"	5
VI-3	"	4
VI-4	"	5
VI-5	"	5
VI-6	"	4
VI-8	"	5
VI-9	"	5
VII-1	"	5
VII-2	"	4
VII-3	"	4
VII-4	"	4
VII-5	"	4
VII-6	"	4
VII-7	"	5
VIII-5	"	4
VIII-6	"	4
VIII-7	"	4
VIII-11	"	4
VIII-16	"	4
VIII-18	"	4
VIII-19	"	5
VIII-20	"	4
IX-4	"	4
対照剤A* <sup>1</sup>	"	4
対照剤B* <sup>2</sup>	"	3
対照剤C* <sup>3</sup>	"	3

\*<sup>1</sup> : mancozeb 75%水和剤\*<sup>2</sup> : chlorothalonil 75%水和剤\*<sup>3</sup> : fentin hydroxide 17%水和剤

## 試験例 2 テンサイ褐斑病防除試験（治療試験）

9 cmの素焼きポットで栽培したテンサイ幼苗（品種「バーレスストリーネ」、5～6葉期）にテンサイ褐斑病菌（C e r c o s p o r a b e t i c o l a）の分生孢子懸濁液を噴霧接種し24～28℃、高湿度に1日間保ってから、23～30℃の温室に2日間保持した後本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布し、葉を風乾させた後、温室に10日間保ってから発病の状況を調査し、防除効果を求めた。その結果を第11表に示す。

第 11 表

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-1	200	5
I-2	"	5
I-3	"	5
I-4	"	5
I-5	"	5
I-6	"	5
I-7	"	5
I-8	"	5
I-9	"	5
I-10	"	5
I-13	"	5
I-14	"	5
I-15	"	5
I-16	"	5
I-17	"	5
I-18	"	5
I-19	"	5
I-20	"	4
I-21	"	5
I-22	"	5
I-28	"	5
I-31	"	5
I-43	"	5
I-45	"	4
I-46	"	5
I-47	"	5
I-48	"	5
I-49	"	5
I-52	"	4

第 11 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-55	200	4
I-56	"	4
I-58	"	4
I-59	"	4
I-61	"	5
I-63	"	5
I-64	"	4
I-68	"	5
I-71	"	5
I-73	"	5
I-74	"	4
I-77	"	5
I-78	"	5
I-79	"	5
I-80	"	5
I-82	"	5
I-86	"	4
I-88	"	5
I-89	"	5
I-92	"	4
I-93	"	4
I-96	"	4
I-99	"	4
I-100	"	4
I-102	"	4
I-104	"	4
I-109	"	4
I-113	"	4
I-120	"	5
I-124	"	5

第 11 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-125	200	5
I-126	"	5
I-127	"	5
I-133	"	5
I-134	"	5
I-137	"	5
I-140	"	5
I-145	"	5
I-146	"	4
I-147	"	4
I-152	"	4
I-154	"	4
I-155	"	5
I-160	"	5
I-161	"	5
I-162	"	5
II-1	"	5
II-2	"	5
II-3	"	5
II-4	"	5
II-5	"	4
II-6	"	4
II-8	"	4
II-9	"	4
II-11	"	5
II-12	"	5
II-13	"	5
II-14	"	5
II-15	"	5
II-16	"	5
II-17	"	5
II-18	"	5

第 11 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
II-19	200	5
II-22	"	4
II-24	"	5
II-25	"	5
II-26	"	5
II-28	"	5
II-29	"	5
II-30	"	5
II-31	"	5
II-33	"	4
II-37	"	5
II-38	"	5
II-39	"	4
II-40	"	5
II-42	"	5
II-44	"	5
III-1	"	4
III-4	"	5
III-11	"	4
III-12	"	5
IV-7	"	5
IV-9	"	5
IV-10	"	5
V-6	"	5
V-8	"	5
V-10	"	5
V-12	"	5
VI-1	"	4
VI-2	"	5
VI-3	"	5
VI-4	"	5

第 11 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
VI-5	200	5
VI-6	"	5
VI-8	"	4
VI-9	"	4
VI-10	"	5
VII-1	"	4
VII-3	"	4
VII-4	"	5
VII-6	"	5
VIII-1	"	5
VIII-5	"	4
VIII-11	"	5
VIII-18	"	5
VIII-19	"	5
IX-4	"	4
対照剤C <sup>*4</sup>	"	0
対照剤D <sup>*5</sup>	"	5
対照剤E <sup>*6</sup>	50	3

\*4: fentin hydroxide 17%水和剤

\*5: thiophanate-methyl 70%水和剤

\*6: Kasugamycin · HCl 2.3%液剤

試験例 3 コムギうどんこ病防除試験（予防試験）

素焼きポットで栽培したコムギ幼苗（品種「農林 61 号」、1.0～1.2 葉期）に本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布し、葉を風乾させた後、コムギうどんこ病菌（E r y s i p h e g r a m i n i s f. sp. t r i t i c i）の分生胞子を振り払い接種し、22～25℃の温室で7日間生育させ、防除効果を調査した。その結果を第 12 表に示す。



第 12 表

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-1	200	5
I-2	"	5
I-3	"	5
I-4	"	5
I-5	"	4
I-6	"	4
I-9	"	4
I-10	"	4
I-13	"	4
I-14	"	5
I-15	"	5
I-16	"	5
I-17	"	4
I-18	"	4
I-19	"	4
I-20	"	5
I-21	"	5
I-43	"	4
I-46	"	5
I-47	"	4
I-48	"	5
I-58	"	4
I-62	"	4
I-63	"	5
I-64	"	5
I-74	"	4
I-77	"	4
I-80	"	4
I-88	"	5

第 12 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-89	200	4
I-101	"	4
I-104	"	4
I-124	"	4
I-126	"	5
I-133	"	4
I-134	"	5
I-137	"	5
I-140	"	5
I-145	"	5
I-152	"	5
I-155	"	4
I-159	"	4
I-160	"	5
I-161	"	4
I-162	"	4
II-3	"	5
II-4	"	4
II-5	"	4
II-6	"	4
II-7	"	4
II-13	"	5
II-16	"	4
II-18	"	4
II-22	"	4
II-29	"	4
II-37	"	5
II-38	"	5
II-39	"	4
II-40	"	5
II-42	"	5

第 12 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
II-49	200	4
III-1	"	4
III-9	"	5
III-12	"	4
IV-5	"	4
IV-6	"	4
IV-7	"	4
IV-8	"	4
IV-9	"	4
IV-10	"	4
IV-12	"	4
V-6	"	4
V-7	"	4
VI-1	"	4
VI-4	"	4
VI-10	"	4
VII-4	"	4
VII-5	"	4
VIII-1	"	4
VIII-3	"	4
VIII-5	"	4
VIII-11	"	4
VIII-19	"	4
対照剤F*7	"	3

\*7: sulfur, 水和硫黄75%水和剤

#### 試験例 4 イネいもち病防除試験（予防試験）

プラスチックポットで育苗したイネ（品種 「日本晴」、3.0 葉期）幼苗に、本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布し、室温で風乾後、培養で得たイネいもち病菌（P y r i c u l a r i a o r y z a e）の分生胞子の懸濁液を噴霧接種して、25℃、暗黒下、48時間高湿度に保持した。その後、植物を25～27℃、湿度70%以上の恒温室内で育成した。接種7日後に発病状況を調査し、防除効果を求めた。その結果を第13表に示す。

第 13 表

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-1	200	5
I-2	"	5
I-3	"	5
I-4	"	5
I-5	"	5
I-6	"	5
I-7	"	5
I-8	"	5
I-9	"	5
I-10	"	5
I-13	"	5
I-14	"	5
I-15	"	5
I-16	"	5
I-17	"	5
I-18	"	5
I-19	"	5
I-20	"	5
I-21	"	5
I-22	"	5
I-23	"	5
I-24	"	5
I-25	"	5
I-26	"	5
I-27	"	5
I-28	"	5
I-31	"	5
I-43	"	5
I-45	"	5

第 13 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-46	200	5
I-47	"	5
I-48	"	5
I-49	"	5
I-54	"	5
I-59	"	5
I-63	"	5
I-70	"	5
I-71	"	5
I-72	"	5
I-73	"	5
I-74	"	5
I-75	"	5
I-76	"	5
I-77	"	5
I-78	"	5
I-79	"	5
I-80	"	5
I-82	"	5
I-85	"	5
I-88	"	5
I-89	"	5
I-90	"	5
I-92	"	5
I-99	"	5
I-113	"	5
I-125	"	5
I-126	"	5
I-132	"	5

第 13 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-133	200	5
I-134	"	5
II-1	"	5
II-2	"	5
II-3	"	5
II-4	"	5
II-5	"	5
II-6	"	5
II-8	"	5
II-11	"	5
II-12	"	5
II-13	"	5
II-14	"	5
II-15	"	5
II-16	"	5
II-17	"	5
II-26	"	5
III-1	"	5
III-2	"	5
III-3	"	5
III-9	"	5
IV-1	"	5
IV-2	"	5
IV-5	"	5
IV-6	"	5
IV-8	"	5
IV-9	"	4
IV-10	"	5
IV-13	"	5
IV-15	"	5

第 13 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
V-1	200	5
VII-1	"	5
VIII-8	"	5
VIII-19	"	5
対照剤G <sup>*8</sup>	"	4
対照剤H <sup>*9</sup>	"	4

<sup>\*8</sup> : isoprothiolane 40%水和剤

<sup>\*9</sup> : fthalide 50%水和剤



#### 試験例 5 コムギ眼紋病防除試験（治療試験）

プラスチックポットで育苗したコムギ（品種「ホロシリ」、3.5葉期）幼苗に、培養で得たコムギ眼紋病菌（Pseudocercospora herpotrichoides）の分生胞子の懸濁液を噴霧接種し、15℃、暗黒下、4日間高湿度に保持した後、本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布し、室温で風乾した。このように処理された植物を15～18℃、高湿度下に、照明と暗黒をくり返しながら生育させた。接種35日後に発病状況を調査し、防除効果を求めた。その結果を第14表に示す。

第 14 表

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-1	200	5
I-2	"	5
I-3	"	5
I-4	"	5
I-5	"	5
I-6	"	5
I-7	"	5
I-8	"	5
I-9	"	5
I-10	"	5
I-13	"	5
I-14	"	5
I-15	"	4
I-16	"	5
I-17	"	4
I-18	"	4
I-19	"	5
I-21	"	5
I-22	"	5
I-26	"	5
I-27	"	5
I-28	"	5
I-43	"	5
I-45	"	4
I-46	"	5
I-47	"	4
I-48	"	5
I-49	"	5
I-52	"	4

第 14 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-54	200	4
I-55	"	4
I-56	"	4
I-59	"	4
I-63	"	5
I-71	"	5
I-73	"	5
I-74	"	4
I-77	"	5
I-78	"	5
I-79	"	5
I-80	"	5
I-81	"	5
I-82	"	5
I-85	"	5
I-88	"	5
I-89	"	5
I-92	"	5
I-99	"	5
I-113	"	4
I-118	"	4
I-120	"	5
I-124	"	5
I-132	"	5
I-133	"	5
I-134	"	5
I-135	"	5
I-158	"	4
II-1	"	5
II-2	"	5

第 14 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
II-3	200	4
II-4	"	4
II-5	"	4
II-6	"	4
II-8	"	5
II-9	"	4
II-11	"	5
II-12	"	5
II-14	"	5
II-18	"	5
III-1	"	4
III-2	"	4
IV-5	"	4
IV-6	"	4
IV-8	"	4
IV-10	"	5
V-1	"	4
V-6	"	5
V-8	"	5
VI-1	"	4
VII-1	"	5
VIII-19	"	4
対照剤D <sup>*10</sup>	"	5
対照剤I <sup>*11</sup>	<sup>*12</sup>	0

<sup>\*10</sup> : thiophanate-methyl 70%水和剤

<sup>\*11</sup> : oxine copper 30%+copper  
hydroxide 10% 40% 水和剤

<sup>\*12</sup> : 市販の40%水和剤の2,000倍希釈液

#### 試験例 6 リンゴ黒星病防除試験（予防試験）

素焼きポットで栽培したリンゴ幼苗（品種「国光」、3～4葉期）に、本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布し風乾させた後、リンゴ黒星病菌（V e n t u r i a i n a e q u a l i s）の分生胞子を接種し、照明下（明、暗くりかえし）、20℃、高湿度の室内に2週間保持した後、防除効果を調査した。その結果を第15表に示す。

第 15 表

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-1	200	4
I-2	"	5
I-3	"	5
I-4	"	5
I-5	"	5
I-6	"	5
I-7	"	5
I-8	"	5
I-9	"	5
I-10	"	5
I-11	"	5
I-12	"	5
I-13	"	5
I-14	"	5
I-15	"	4
I-16	"	5
I-17	"	5
I-18	"	5
I-19	"	5
I-20	"	5
I-21	"	5
I-22	"	5
I-26	"	5
I-27	"	5
I-28	"	5
I-37	"	4
I-46	"	5
I-47	"	5
I-48	"	5

第 15 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-50	200	5
I-52	"	4
I-55	"	5
I-61	"	5
I-62	"	5
I-63	"	4
I-64	"	4
I-67	"	5
I-68	"	5
I-70	"	4
I-71	"	5
I-73	"	5
I-74	"	5
I-77	"	5
I-78	"	5
I-79	"	5
I-80	"	4
I-82	"	5
I-83	"	5
I-85	"	5
I-86	"	5
I-88	"	4
I-89	"	4
I-96	"	4
I-99	"	4
I-101	"	5
I-104	"	4
I-109	"	4
I-120	"	5
I-122	"	5

第 15 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-124	200	4
I-125	"	5
I-126	"	5
I-132	"	5
I-133	"	5
I-134	"	5
I-135	"	5
I-137	"	5
I-138	"	5
I-139	"	4
I-140	"	5
I-142	"	5
I-145	"	5
I-146	"	5
I-152	"	5
I-154	"	4
I-156	"	4
I-157	"	4
I-158	"	5
I-159	"	5
I-160	"	4
I-161	"	5
I-162	"	5
II-2	"	4
II-3	"	5
II-4	"	5
II-5	"	5
II-6	"	4
II-8	"	4
II-12	"	4
II-13	"	5



第 15 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
II-14	200	5
II-15	"	4
II-16	"	4
II-17	"	5
II-19	"	5
II-24	"	5
II-25	"	5
II-27	"	4
II-29	"	5
II-30	"	4
II-36	"	5
II-37	"	5
II-38	"	5
II-39	"	5
II-40	"	5
II-42	"	5
II-44	"	5
II-45	"	5
II-47	"	5
II-49	"	4
III-1	"	4
III-4	"	4
III-9	"	5
III-11	"	4
III-12	"	4
III-13	"	4
III-14	"	5
III-15	"	4
IV-1	"	4
IV-5	"	5
IV-6	"	4

第 15 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
IV-7	200	4
IV-8	"	4
IV-9	"	4
IV-10	"	4
IV-12	"	4
IV-13	"	4
IV-17	"	4
V-1	"	4
V-2	"	4
V-4	"	5
V-5	"	4
V-6	"	5
V-7	"	5
V-8	"	5
V-9	"	5
V-10	"	5
V-11	"	5
V-12	"	5
V-13	"	5
V-14	"	5
V-15	"	5
V-16	"	5
VI-1	"	5
VI-3	"	5
VI-4	"	5
VI-5	"	4
VI-6	"	5
VI-8	"	4
VI-9	"	4
VI-10	"	5

第 15 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
VI-1 1	2 0 0	4
VII-1	"	4
VII-2	"	4
VII-3	"	4
VII-4	"	4
VII-5	"	4
VII-6	"	4
VIII-1	"	5
VIII-3	"	5
VIII-4	"	5
VIII-5	"	5
VIII-6	"	4
VIII-7	"	5
VIII-8	"	5
VIII-1 1	"	5
VIII-1 6	"	4
VIII-1 9	"	4
VIII-2 6	"	4
VIII-2 9	"	4
IX-4	"	4
IX-1 4	"	4
対照剤 J *13	"	4

\*13 : captan 80%水和剤

### 試験例 7 キュウリ 灰色かび病防除試験（予防試験）

素焼きポットに育苗したキュウリ（品種 「四葉」、1.0 葉期）幼苗に、本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布した。散布後、植物を室温で風乾し、培養で得た灰色かび病菌（Botrytis cinerea、ベンズイミダゾール系薬剤およびジカルボキシイミド系薬剤に感受生を示す菌、以下、薬剤感性菌と称す。両系薬剤に耐性を示す菌、以下、薬剤耐性菌と称す。）の胞子の懸濁液（グルコースおよびイーストエキス含有）でキュウリ本葉に滴下接種し、20℃、暗黒下、高湿度に保持した。接種4日後、発病状況を調査し、防除効果を求めた。その結果を第16表に示す。

第 16 表

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防 除 効 果	
		薬剤感性菌	薬剤耐性菌
I - 2	2 0 0	4	4
I - 3	"	4	4
I - 4	"	4	4
I - 5	"	4	4
I - 6	"	4	4
I - 7	"	4	4
I - 8	"	4	4
I - 9	"	4	4
I - 1 0	"	4	4
I - 1 3	"	4	4
I - 1 4	"	4	4
I - 1 6	"	4	4
I - 2 0	"	4	4
I - 2 1	"	4	4
I - 2 2	"	4	4
I - 2 5	"	4	4
I - 2 6	"	4	4
I - 2 7	"	4	4
I - 2 8	"	4	4
I - 3 8	"	4	4
I - 4 0	"	4	4
I - 5 0	"	5	5
I - 5 5	"	4	4
I - 6 2	"	4	4
I - 7 3	"	4	4
I - 7 7	"	4	4
I - 7 8	"	4	4
I - 7 9	"	4	4

第 16 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防 除 効 果	
		薬剤感性菌	薬剤耐性菌
I-80	200	4	4
I-81	"	4	4
I-82	"	4	4
I-86	"	4	4
I-88	"	4	4
I-89	"	4	4
I-93	"	4	4
I-94	"	4	4
I-95	"	4	4
I-96	"	4	4
I-104	"	4	4
I-120	"	5	5
I-124	"	4	4
I-125	"	5	5
I-126	"	5	5
I-132	"	4	4
I-133	"	4	4
I-134	"	4	4
I-135	"	4	4
I-137	"	5	5
I-140	"	4	4
I-157	"	4	4
I-160	"	4	4
I-161	"	4	4
II-3	"	4	4
II-4	"	4	4
II-13	"	5	5
II-16	"	4	4
II-17	"	4	4
II-29	"	4	4
II-30	"	4	4

第 16 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防 除 効 果	
		薬剤感性菌	薬剤耐性菌
II-37	200	4	4
II-39	"	4	4
II-42	"	5	5
V-5	"	4	4
V-6	"	4	4
V-7	"	5	5
V-8	"	5	5
V-9	"	4	4
V-10	"	5	5
V-11	"	5	5
V-12	"	5	5
V-15	"	4	4
VI-1	"	4	4
VI-2	"	4	4
VI-3	"	4	4
VI-4	"	5	5
VI-5	"	4	4
VI-6	"	4	4
VI-10	"	4	4
VII-1	"	4	4
VII-2	"	4	4
VII-3	"	4	4
VII-4	"	4	4
VII-5	"	4	4
VII-6	"	4	4
VIII-1	"	4	4
VIII-3	"	4	4
VIII-11	"	4	4
VIII-16	"	4	4
VIII-18	"	4	4
VIII-19	"	4	4
VIII-20	"	4	4
VIII-29	"	4	4
対照剤D <sup>*14</sup>	"	5	0
対照剤K <sup>*15</sup>	"	3	3
対照剤L <sup>*16</sup>	"	5	0

\*14 : thiophanate-methyl 70%水和剤

\*15 : polyoxine complex 10%水和剤

\*16 : vinclozolin 50%水和剤

#### 試験例 8 ラッカセイ褐斑病防除試験（予防試験）

素焼きポットに育苗したラッカセイ（品種 「ナカテユタカ」、4.0 複葉期）幼苗に、本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布した。散布後、植物を室温で風乾し、培養で得たラッカセイ褐斑病菌（Mycosphaerella arachidis）の胞子の懸濁液で噴霧接種し、24～28℃、高湿度に1日間保持してから、23～30℃の温室に12日間生育させ、発病状況を調査し、防除効果を求めた。その結果を第17表に示す。



第 17 表

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-1	200	5
I-2	"	5
I-3	"	5
I-4	"	5
I-5	"	5
I-6	"	5
I-7	"	5
I-8	"	5
I-9	"	5
I-10	"	5
I-11	"	5
I-13	"	5
I-14	"	4
I-15	"	4
I-16	"	4
I-17	"	4
I-18	"	4
I-19	"	5
I-20	"	4
I-21	"	5
I-22	"	5
I-26	"	5
I-27	"	4
I-28	"	5
I-43	"	5
I-45	"	4
I-46	"	5
I-47	"	4
I-48	"	5

第 17 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-49	200	5
I-55	"	4
I-56	"	4
I-58	"	4
I-59	"	4
I-63	"	5
I-71	"	5
I-73	"	4
I-74	"	4
I-77	"	5
I-78	"	5
I-79	"	5
I-80	"	5
I-86	"	4
I-88	"	5
I-89	"	4
I-92	"	4
I-93	"	4
I-96	"	4
I-99	"	5
I-102	"	4
I-109	"	4
I-110	"	4
I-120	"	5
I-124	"	5
I-125	"	5
I-126	"	5
I-132	"	5
I-133	"	5

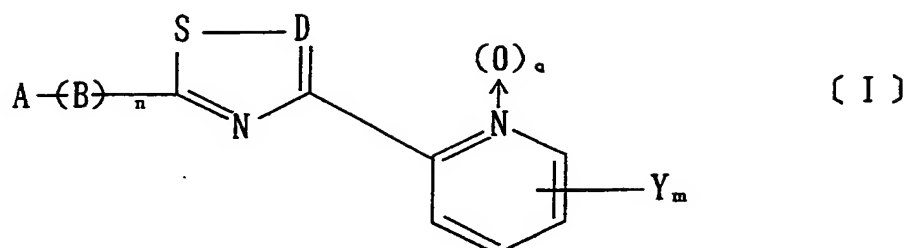
第 17 表 (つづき)

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	防除効果
I-134	200	5
I-135	"	5
II-1	"	5
II-3	"	5
II-4	"	4
II-5	"	5
II-6	"	4
II-8	"	5
II-9	"	4
II-11	"	5
II-13	"	5
II-14	"	5
II-17	"	5
II-26	"	5
II-28	"	5
II-29	"	5
II-30	"	5
II-31	"	5
II-33	"	5
V-1	"	4
V-6	"	5
V-8	"	4
VII-1	"	5
VIII-19	"	5
VIII-28	"	4
対照剤B <sup>*17</sup>	"	4

<sup>\*17</sup> : chlorothalonil 75%水和剤

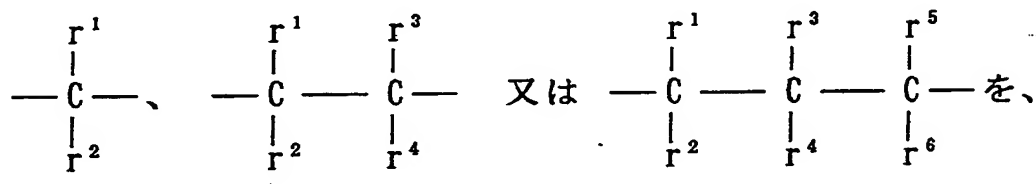
## 請 求 の 範 囲

## 1. 一般式〔I〕



〔式中、Aは置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を、

Bは、酸素原子、硫黄原子、式 $-N(R^1)-$ （式中、 $R^1$ は水素原子、低級アルキル基又はアシル基を示す。）、



（式中、 $r^1$ 、 $r^2$ 、 $r^3$ 、 $r^4$ 、 $r^5$ 、 $r^6$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、ヒドロキシ基、シアノ基、フェニル基、低級アルキルカルボニルオキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキル置換されたカルバモイルオキシ基、低級アルコキシ置換されてもよいアルコキシ基、ヒドロキシアルキル基を、また $r^1$ と $r^2$ 、 $r^3$ と $r^4$ 又は $r^5$ と $r^6$ は一緒になってオキシ基、チオオキシ基、置換されてもよいイミノ基、置換されてもよいアルキリデン基、オキシラニル基、シクロアルキル基を、さらに $r^1$ と $r^3$ 又は $r^3$ と $r^5$ が一緒になって二重結合を示す。）

n は、0 又は 1 を、

D は式  $-C(R) =$

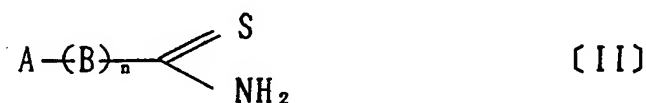
(式中、R は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、低級アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ヒドロキシイミノメチル基、カルボキシル基、トリ低級アルキルシリル基、ヒドロキシ基、又はモノもしくはジ低級アルキル基で、アシル基でもしくは低級アルコキシカルボニル基で置換されていてもよいアミノ基を示す。) 又は窒素原子を、

Y は、低級アルキル基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、アシロキシ基、ベンジルオキシ基、低級アルキルスルホニルオキシ基、置換されてもよいフェニルスルホニルオキシ基、シアノ基、低級アルキルチオ基、モノもしくはジ低級アルキルアミノ基、カルバモイルオキシアルキル基、式  $-CH=CH-CH=CH-$ 、又は低級アルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基を、

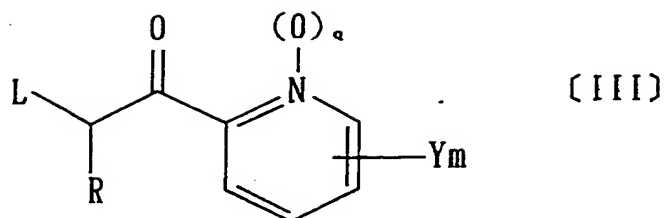
m は、0, 1 又は 2 を、

q は、0 又は 1 を示す。) で表わされる化合物又はその塩。

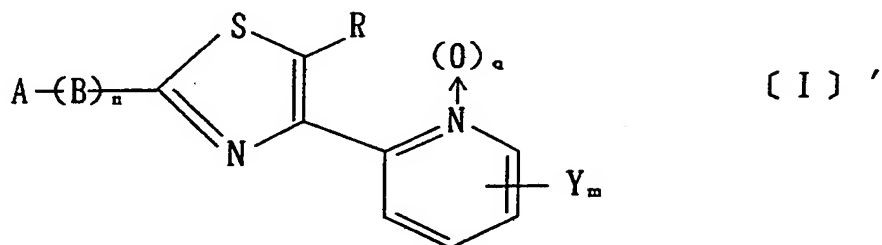
## 2. 一般式 (II)



(A、B、n は前記と同じ意味を示す。) で表わされる化合物と一般式 (III)

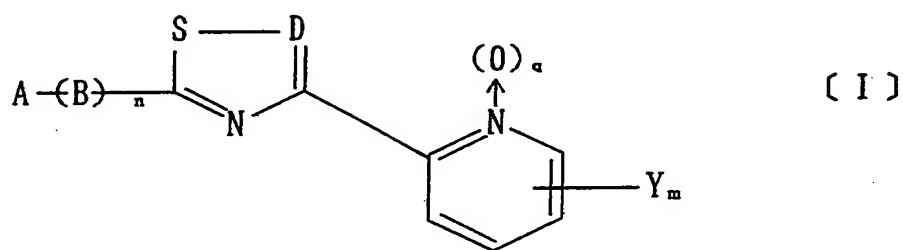


(Lは脱離基を示し、Y、m、R、qは前記と同じ意味を示す。) で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式〔I〕'



(A、B、n、R、Y、m、qは前記と同じ意味を示す。) で表わされる化合物の製造方法。

### 3. 一般式〔I〕



(A、B、n、D、Y、m、qは前記と同じ意味を示す。) で表わされる化合物の1種又は2種以上を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00336

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl <sup>5</sup> C07D417/04, A01N43/78, A01N43/82, A01N55/00, C07F7/08		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C07D417/04, A01N43/78, A01N43/82, A01N55/00, C07F7/08	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup>		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	US, A, 4914207 (PFIZER INC), April 3, 1990 (03. 04. 90), & EP, A, 397365 & JP, A, 3-2180	1-2
X	Chemical Abstracts, Vol. 111, No. 25, (1988), Abstract No. 232682n	1-2
X	J. Heterocycl. Chem., Vol. 24, No. 6, (1987), Culbertson, Townley P. et al. "New 7-Substituted quinolone antibacterial agents. The synthesis of 1-ethyl-1,4-dihydro-4-oxo-7-(2-thiazolyl and 4-thiazolyl)-3-quinoline carboxylic acids." P. 1509-20	1-2
X	DE, A, 3601196 (MERCK PATENT GMBH), July 23, 1987 (23. 07. 87), & JP, A, 62-181277 & EP, A, 237695 & US, A, 4766213	1-2
X	Chemical Abstracts, Vol. 104, No. 25, (1986), Abstract No. 218051e	1-2
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
June 3, 1992 (03. 06. 92)	June 23, 1992 (23. 06. 92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Japanese Patent Office		

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

X	Chemical Abstracts, Vol. 82, No. 10, (1975), Abstract No. 67566a	1-2
X	Chemical Abstracts, Vol. 76, No. 20, (1972), Abstract No. 119009u	1-2

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE <sup>1</sup>

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers . because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claim numbers . because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claim numbers . because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING <sup>2</sup>

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

## Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) <b>Int. C<sup>2</sup></b> <b>C07D417/04, A01N43/78, A01N43/82</b> <b>A01N55/00, C07F7/08</b>		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
<b>IPC</b>	<b>C07D417/04, A01N43/78, A01N43/82,</b> <b>A01N55/00, C07F7/08</b>	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
<b>X</b>	<b>US, A, 4914207 (PFIZER INC),</b> <b>3. 4月. 1990 (03. 04. 90),</b> <b>&amp;EP, A, 397365 &amp; JP, A, 3-2180</b>	<b>1 - 2</b>
<b>X</b>	<b>Chemical Abstracts, 第111巻, 第25号,</b> <b>(1988)要約番号232682n</b>	<b>1 - 2</b>
<b>X</b>	<b>J. Heterocycl. Chem., vol. 24,</b> <b>No. 6, (1987), Culbertson, Townley</b> <b>P. et. al [ New 7-Substituted quinolone</b> <b>antibacterial agents. The synthesis of</b> <b>1-ethyl - 1,4-dihydro - 4-oxo - 7 - ( 2 -</b> <b>thiazolyl and 4 - thiazolyl ) - 3 - quinoline</b> <b>carboxylic acids. ] P. 1509-20</b>	<b>1 - 2</b>
<b>X</b>	<b>DE, A, 3601196 (MERCK PATENT GMBH),</b> <b>23. 7月. 1987 (23. 07. 87),</b>	<b>1 - 2</b>
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  「&amp;」同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
<b>03. 06. 92</b>	<b>23.06.92</b>	
国際調査機関	権限のある職員	4 C 9 0 5 1
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	小 柳 正 之 ㊤

第2ページから続く情報

( III欄の続き )

&JP, A, 62-181277&EP, A, 237695  
&US, A, 4766213

- |   |   |       |
|---|---|-------|
| X | Chemical Abstracts , vol. 104, No. 25,<br>(1986)要約番号218051e | 1 - 2 |
| X | Chemical Abstracts , vol. 82, No. 10,<br>(1975)要約番号67566a   | 1 - 2 |
| X | Chemical Abstracts , vol. 76, No. 20,<br>(1972)要約番号119009u  | 1 - 2 |

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲\_\_\_\_\_は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲\_\_\_\_\_は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲\_\_\_\_\_は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲\_\_\_\_\_
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲\_\_\_\_\_
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。